

Evaluierung von EVA-Degradationsprozessen in Si-Photovoltaikmodulen mittels 2D-Lumineszenz

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

im Fach Physik
Spezialisierung: Experimentalphysik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Humboldt-Universität zu Berlin
von

Dipl. Phys. Jan Caspar Schlothauer

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen:

1. Prof. Dr. Beate Röder
2. Prof. Dr. Emil J. W. List-Kratochvil
3. o. Univ.-Prof. Dr. mont. Reinhold W. Lang

Tag der mündlichen Prüfung: 21.04.2016

Zusammenfassung

Eine möglichst lange Gebrauchsdauer von Photovoltaik(PV)-Modulen ist ein wesentlicher Faktor für die Wirtschaftlichkeit von PV-Anlagen. Untersuchungen und Vorhersagen der Lebensdauer komplexer Produkte wie PV-Module sind jedoch sehr anspruchsvoll. Die Möglichkeit, Degradationsprozesse umfassend und am Gesamtprodukt zu charakterisieren stellt eine Grundvoraussetzung für eine belastbare Lebensdauervorhersage dar. Die Degradation des polymeren Einbettungsmaterials hat großen Einfluss auf die im PV-Modul auftretenden Fehler, die direkt und indirekt zu Leistungseinbußen und schließlich zum Ausfall führen können. Aktuell stehen keine geeigneten Verfahren zur Verfügung, mit denen die Degradation des Einbettungsmaterials ohne Zerstörung des Moduls untersucht und charakterisiert werden kann.

In dieser Arbeit wird die prinzipielle Nutzbarkeit orts aufgelöster (2D-) Lumineszenzspektroskopie als nichtinvasive Methode zur Charakterisierung des Einbettungsmaterials Ethylen-Vinyl-Acetat (EVA) in PV-Modulen unter verschiedensten Umwelteinflüssen untersucht. Es wurden Methoden zur 2D-Lumineszenzspektroskopie entwickelt und erstmals zur Charakterisierung des Einbettungsmaterials an PV-Modulen eingesetzt. Im Einzelnen wurde untersucht, inwieweit aus nichtinvasiven Lumineszenzmessungen Aussagen erhalten werden können zu: (i) Einfluss von Alterungsbedingungen, Klima und Material, (ii) Detektion spezieller Fehlerarten, (iii) Einsatz zur Kontrolle des Produktionsprozesses, (iv) Verbesserung von Gebrauchsdaueruntersuchungen durch miniaturisierte Multifaktoren-Alterung und (v) Aussagen über die Materialalterung.

(i) Es wird gezeigt, dass die Manifestation von beschleunigter Alterung unter UV-Einfluss und Freibewitterung in der Lumineszenzantwort ähnlich sind, wohingegen ausschließlich thermisch gealterte Module deutlich abweichende Lumineszenzmuster und Spektren zeigen. Die Lumineszenzintensität sowie die Form der ortsabhängigen Muster korrelieren mit der Expositionsdauer und den Klimabedingungen. Als wesentliche Einflussfaktoren auf die Lumineszenz des Einbettungsmaterials werden Temperatur, UV-Strahlung und der Abstand zum Rand der Zelle identifiziert. Eine Korrelationsuntersuchung ergibt, dass Module mit ähnlichen Materialien im Vergleich verschiedener Alterungsverfahren ein ähnliches Lumineszenzverhalten aufweisen. Es wird gefolgert, dass die Lumineszenz Klima- und Materialspezifisch ist und sich somit zur Charakterisierung des Einbettungsmaterials eignet.

(ii) Einige spezielle Fehlerarten von PV-Modulen haben zusätzliche Auswirkungen auf die Lumineszenz. Insbesondere können Brüche in den Zellen detektiert werden. Es gibt auch Hinweise, dass Korrosionserscheinungen oder durch Delaminierung hervorgerufene Effekte mittels Lumineszenz erfasst werden.

(iii) Für die Industrie ist die Qualität der Vernetzung des EVA von großem Interesse, da sie die Lebensdauer von PV-Modulen stark beeinflusst. Für die *in situ* Kontrolle existieren bisher keine geeigneten allgemein einsetzbaren Verfahren. In dieser Arbeit wird erstmals eine aussichtsreiche Methode dargestellt, den Vernetzungsgrad und die Homogenität der Vernetzung schnell und zerstörungsfrei mit Lumineszenzmessungen direkt im PV-Modul zu prüfen.

(iv) Zur Entwicklung ökonomisch sinnvoller und effizienter Alterungsuntersuchungen wurde eine Multi-Faktor-Alterungs-Kammer (MFAK) entworfen und getestet. Mit dieser Kammer kann die gleichzeitige Einwirkung mehrerer Alterungsfaktoren auf ein Mini-Testmodul untersucht werden.

(v) Erstmals wird eine Korrelation der EVA-Lumineszenz zu anderen, insbesondere viscoelastischen, Materialeigenschaften nachgewiesen. Die Ergebnisse deuten auf ortsabhängige Unterschiede in der Vernetzung in den gealterten Modulen hin. Der Einfluss von Sauerstoff auf das Vernetzungsverhalten von EVA ist geeignet, um die beobachteten Veränderungen zu erklären. Es wird daher geschlussfolgert, dass diffusionslimitierte Oxidation (DLO) im EVA zwischen Zelle und Glas eine inhomogene Materialdegradation verursacht.

Diese Arbeit liefert erstmals umfassende experimentelle Hinweise auf DLO im Einbettungsmaterial in PV Modulen. Es wird deutlich, dass ein komplexes Parameterfeld aus UV, Sauerstoff und Temperatur die Entwicklung der Lumineszenz beeinflusst. Als Fortsetzung dieser Arbeit ergeben sich interessante Möglichkeiten: So sind Untersuchungen dieses Parameterfeldes durch den Einsatz von 2D-Lumineszenz in Kombination mit der MFAK vorgesehen. Die Auswertung von Intensitätsprofilen, z.B. hinsichtlich apparenter Reaktionsraten, ist eine von vielen vielversprechenden Anwendungen.

Abstract

The longest possible service life of photovoltaic (PV) modules is an essential factor for the economic efficiency of PV systems. However, studies and predictions of the service life of complex products such as PV modules are very demanding. A basic requirement for such investigations is the ability to characterize the degradation processes of materials in the product. The degradation of the polymeric encapsulation material has a major impact on the occurrence of different failure modes in PV modules, which may directly or indirectly result in performance loss and ultimately lead to a complete failure. At present, there are no suitable methods available, which allow investigation and characterization of the degradation of the embedding material without destruction of the module.

This work examines the prospects of using spatially resolved (2D-) luminescence as a non-invasive method for the characterization of the embedding material ethylene vinyl acetate (EVA) in PV modules under a variety of environmental influences. Methods for 2D-luminescence detection were developed and employed for the first time to characterize the embedding material of PV modules. This work examines to what extent non-invasive luminescence is suitable to obtain information related to the following topics: (i) impact of aging conditions, climate and material, (ii) detection of specific types of failure modes, (iii) use to monitor the production process, (iv) improving service life prediction by miniaturized multi-factor aging and (v) statements about the material aging.

(i) It is shown that the effects of accelerated aging under the influence of UV and outdoor weathering are similar, whereas exclusively thermally aged modules clearly show different luminescence patterns and spectra. The luminescence intensity and the shape of the 2D patterns correlate with the duration of exposure and the climatic conditions. Temperature, UV radiation and the distance from the edge of the cell are identified as the main factors, which influence the luminescence of the embedding material. A correlation analysis of the effect of different aging conditions shows that modules with similar material composition show a similar luminescence behavior. It is concluded that the luminescence is climate and material specific and is thus suitable for the characterization of the embedding material.

(ii) Some specific failure modes of PV modules have additional effects on the luminescence. In particular, cracks of the cells can be detected. Furthermore there are indications, that corrosion phenomena and delamination effects can be detected by luminescence.

(iii) The quality of the cross-linking of the EVA is of great interest for the industry, as this greatly affects the service life of PV modules. At present no suitable methods exist, which allow an *in situ* inspection. This work is the first to present a promising method that allows non-destructive examination of the degree of crosslinking and the homogeneity in the PV module by luminescence measurements.

(iv) In order to develop more economic and efficient aging tests a multi-factor-aging chamber was designed and tested. With this chamber, the simultaneous action of several aging factors can be studied on a mini-test module.

(v) For the first time, a correlation of EVA-luminescence to others, in particular viscoelastic, material properties, is demonstrated. The results point to the fact that location-dependent differences in the crosslinking develop upon aging. The influence of oxygen on the crosslinking behavior of EVA is suitable to explain the observed changes. It is therefore concluded that diffusion limited oxidation (DLO) in EVA between glass cell and causes an inhomogeneous material degradation.

This work provides the first comprehensive experimental evidence of DLO in the embedding material in PV modules. It is apparent that a complex parameter field of UV, oxygen and temperature influences the evolution of the luminescence. As a continuation of this work, interesting prospects emerge: For instance, studies of this parameter field by 2D-Luminescence in combination with the multi-factor-aging chamber are intended. In addition, the evaluation of intensity profiles, for example, regarding apparent reaction rates, is one of many promising applications.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	B
ABSTRACT	C
INHALTSVERZEICHNIS.....	D
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	G
1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN.....	4
2.1 AUFBAU UND HERSTELLUNG VON PHOTOVOLTAIK MODULEN.....	4
2.2 UNTERSUCHUNG DER ALTERUNG VON PHOTOVOLTAIKMODULEN	6
2.2.1 Allgemeine Produktzuverlässigkeit.....	6
2.2.2 Beschleunigte Prüfverfahren	6
2.2.3 Charakterisierungsmethoden	7
2.2.4 Aktuelle Herausforderungen einer Gebrauchsdauervorhersage	8
2.2.5 Zerstörungsfreie Charakterisierungsmethoden für das Einbettungsmaterial	10
2.3 DAS EINBETTUNGSMATERIAL (ETHYLENE-VINYL-ACETATE)	11
2.3.1 Anforderungen an das Einbettungsmaterial	11
2.3.2 Eigenschaften und Verwendung von Ethylene-Vinyl-Acetate als Einbettungsmaterial	11
2.3.3 Degradation von Ethylene-Vinyl-Acetate	12
2.3.4 Vergilbung und Lumineszenz von Ethylene-Vinyl-Acetate in PV-Modulen	14
2.4 VORUNTERSUCHUNGEN AN TESTLAMINATEN.....	18
2.4.1 Proben und Experimente	18
2.4.2 Lumineszenz bei homogener damp-heat und UV-Alterung von Testlaminaten	19
3 ENTWICKLUNG VON METHODEN ZUR 2D-LUMINESZENZUNTERSUCHUNG VON EVA IN PV-MODULEN .	20
3.1 EINLEITUNG.....	20
3.2 MESSPLATZ ZUR ORTSAUFGELOSTEN DETEKTION DER LUMINESZENZ VON PHOTOVOLTAIKMODULEN	20
3.2.1 Anforderungen und Konzept	20
3.2.2 Aufbau und Entwicklung eines Labormessplatzes.....	21
3.2.3 Apparativer Einfluss auf die Messdaten	23
3.2.4 Einfluss von Komponenten der PV-Module auf die Messdaten.....	28
3.2.5 Aufbau eines mobilen Feldmessgerätes zur orts- und spektral aufgelösten Lumineszenzdetektion.....	31
3.3 AUSWERTESOFTWARE ZUR DARSTELLUNG UND ANALYSE DER MESSDATEN	34
3.3.1 Darstellung und Farbskala.....	34
3.3.2 Problemstellung	34
3.3.3 LabVIEW Programm	34
3.3.4 Ergänzende Software - Automatisierung	36
4 ORTSAUFGELOSTE LUMINESZENZUNTERSUCHUNGEN AN KOMMERZIELLEN PV-MODULEN	37
4.1 EINLEITUNG.....	37
4.2 PROBEN UND PARAMETER DER ALTERUNGSVERFAHREN UND FREIBEWITTERUNG.....	37
4.3 VORGEHENSWEISE	39
4.3.1 Justage	39
4.3.2 Methode zum Vergleich der Intensität verschiedener Photovoltaikmodule.....	40
4.4 GRUNDMUSTER DER LUMINESZENZINTENSITÄT	42
4.4.1 Freibewitterte Module.....	42
4.4.2 Beschleunigt gealterte Module	44
4.4.3 Vergleich der Module verschiedener Hersteller.....	45
4.5 INTENSITÄTSVERTEILUNG DER LUMINESZENZ AUF MODULSKALA	48
4.6 UNTERSUCHUNG DER SPEKTRALINFORMATION	51
4.6.1 Vergleich verschiedener Alterungsverfahren	51
4.6.2 Ortsabhängige Veränderung.....	53

4.7	UNTERSUCHUNG VON UNGEALTERTEN MODULEN	60
4.8	DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND KORRELATION ZU ANDEREN PARAMETERN	62
4.8.1	<i>Lumineszenzintensität in Abhängigkeit des Alterungsverfahrens</i>	<i>62</i>
4.8.2	<i>Korrelation zum Leistungsverlust der Photovoltaikmodule</i>	<i>64</i>
4.8.3	<i>Korrelation der Lumineszenzintensität zu Temperatur und UV-Strahlung</i>	<i>66</i>
4.8.4	<i>Korrelation der Breite der lumineszenzarmen Randbereiche</i>	<i>69</i>
4.8.5	<i>Lumineszenz in der Nähe von Zellbrüchen, -Rissen und Busbars</i>	<i>71</i>
4.8.6	<i>Einfluss der Kontaktfinger und Busbars</i>	<i>74</i>
4.9	ZUSAMMENFASSUNG	76
5	UNTERSUCHUNG SPEZIFISCHER FRAGESTELLUNGEN.....	77
5.1	VERHALTEN DER LUMINESZENZ NACH DEM AUFTRETEN VON BRÜCHEN IN DER ZELLE.....	77
5.1.1	<i>Einleitung und Ziel der Untersuchung</i>	<i>77</i>
5.1.2	<i>Proben und Methodik</i>	<i>77</i>
5.1.3	<i>Ergebnisse</i>	<i>77</i>
5.1.4	<i>Zusammenfassung</i>	<i>81</i>
5.2	KORRELATION DER LUMINESZENZ ZUM VERNETZUNGSGRAD	82
5.2.1	<i>Einleitung und Ziel der Untersuchung</i>	<i>82</i>
5.2.2	<i>Aktueller Stand der Technik</i>	<i>82</i>
5.2.3	<i>Untersuchungen an Folien</i>	<i>83</i>
5.2.4	<i>Untersuchung an einem industriellen Testlaminat</i>	<i>85</i>
5.2.5	<i>Zusammenfassung</i>	<i>91</i>
6	ENTWICKLUNG UND TESTUNG EINES MINIATURISIERTEN AUFBAUS ZUR GLEICHZEITIGEN APPLIKATION UNTERSCHIEDLICHER ALTERUNGSFAKTOREN	92
6.1	EINLEITUNG	92
6.2	AUFBAU EINER MULTI-FAKTOR-ALTERUNGS-KAMMER FÜR PHOTOVOLTAIK-MINIMODULE	92
6.2.1	<i>Konzept</i>	<i>92</i>
6.2.2	<i>Aufbau</i>	<i>93</i>
6.3	BESCHREIBUNG DER PROBEN UND ALTERUNGSBEDINGUNGEN	95
6.4	ERGEBNISSE	97
6.4.1	<i>2-Dimensionale Verteilung der Gesamtintensität</i>	<i>97</i>
6.4.2	<i>Ortsabhängige Veränderung der Spektren</i>	<i>98</i>
6.4.3	<i>Zeitliche Entwicklung der ortsabhängigen Profile der Lumineszenz am Zellrand</i>	<i>102</i>
6.4.4	<i>Zeitliche Entwicklung der Lumineszenzintensität</i>	<i>104</i>
6.5	DISKUSSION DER EINFLUSSFAKTOREN	106
6.5.1	<i>Sauerstoffeinfluss</i>	<i>106</i>
6.5.2	<i>UV-Einfluss</i>	<i>106</i>
6.5.3	<i>Feuchteinfluss</i>	<i>106</i>
6.5.4	<i>Vergleich zur Lumineszenz der kommerziellen Module</i>	<i>108</i>
6.6	ZUSAMMENFASSUNG	110
7	UNTERSUCHUNG DER KORRELATION ZU ANDEREN MATERIALEIGENSCHAFTEN	111
7.1	EINLEITUNG	111
7.2	PROBEN UND METHODENBESCHREIBUNG	111
7.2.1	<i>Probenbeschreibung</i>	<i>111</i>
7.2.2	<i>Thermogravimetrische Analyse</i>	<i>114</i>
7.2.3	<i>Gedämpfte Totalreflektion</i>	<i>114</i>
7.2.4	<i>Dynamische Differenzkalorimetrie</i>	<i>115</i>
7.2.5	<i>Dynamisch-mechanische Analyse</i>	<i>116</i>
7.2.6	<i>Bestimmung der Stabilisatorkonzentration</i>	<i>118</i>
7.2.7	<i>Beschreibung der Reaktionskinetik von Sauerstoff in dicken Proben</i>	<i>118</i>
7.3	ERGEBNISSE	120
7.3.1	<i>Lumineszenz</i>	<i>120</i>
7.3.2	<i>Thermogravimetrie</i>	<i>123</i>

7.3.3	<i>Gedämpfte Totalreflektion</i>	126
7.3.4	<i>Dynamische Differenzkalorimetrie</i>	131
7.3.5	<i>Dynamisch-mechanische Analyse</i>	139
7.3.6	<i>Stabilisatorkonzentration</i>	145
7.4	DISKUSSION.....	148
7.4.1	<i>Sauerstoffeinfluss auf das Degradationsverhalten von EVA</i>	148
7.4.2	<i>Mögliche Reaktionskinetik bei thermischer und UV-Alterung</i>	150
7.4.3	<i>Korrelation zur Lumineszenz</i>	151
7.5	ZUSAMMENFASSUNG	153
8	ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG UND AUSBLICK	154
	DANKSAGUNG	160
	LITERATURVERZEICHNIS	161
	ANHANG	I
A.1	ZUSÄTZLICHE DATEN ZU KAPITEL 4	I
A.1.1	<i>Intensität auf Modulska</i>	i
A.1.2	<i>Korrelationskoeffizienten und Datenbasis zur Korrelation verschiedener Hersteller</i>	ii
A.2	ZUSÄTZLICHE DATEN ZU KAPITEL 5	III
A.2.1	<i>Spektrale Intensitätsverteilung</i>	iii
A.3	ZUSÄTZLICHE DATEN ZU KAPITEL 6	IV
A.3.1	<i>Zeitliche Veränderung der Intensitätsverteilung</i>	iv
A.3.2	<i>Ortsabhängige Veränderung spektraler Eigenschaften</i>	viii
A.3.3	<i>Zeitliche Veränderung der Lumineszenz am Zellrand</i>	xii
A.4	ZUSÄTZLICHE DATEN ZU KAPITEL 7	XVIII
A.4.1	<i>Lumineszenz</i>	xviii
A.4.2	<i>DSC Messungen</i>	xix
A.4.3	<i>ATR Spektren</i>	xxiii
A.4.4	<i>Fit des ortsabhängigen Verlaufes der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks</i>	xxiv
A.4.5	<i>Tabelle der Fitparameter</i>	xxiv
A.4.6	<i>Liste detektierbarer Additive</i>	xxiv
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XXV
	TABELLENVERZEICHNIS	XXX
	PUBLIKATIONEN DES AUTORS	XXXI
	SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG	XXXIV

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ATD	Arrhenius-Temperatur-Dosis
ATR	Gedämpfte Totalreflektion (Attenuated Total Reflection)
DH	Feuchte-Wärme (Alterung) (Damp-Heat (aging))
DLO	Diffusionslimitierte Oxidation (Diffusion Limited Oxidation)
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EAL	Äquivalente Anregungsleistung
EL	Elektrolumineszenz (gemeint ist die strominduzierte Lumineszenz der Zelle)
EVA	Ethylenvinylacetat
FC	Schnell Vernetzend (Fast Cure)
G100	Speichermodul bei 100 °C
H	Wärme-alterung (Heat aging)
HDPE	PE hoher Dichte (High Density PE)
HUB	HU Berlin
IEC	International Electrotechnical Commission
ISE	(Fraunhofer) Institut für Solare Energiesysteme
JPL	Jet Propulsion Laboratory
k.A.	keine Angabe
LDPE	PE niedriger Dichte (Low Density PE)
LF	Laborfenster (Alterung am Laborfenster mit Süd-Ausrichtung)
MFAK	Multi-Faktor-Alterungs-Kammer
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Kern-Spin-Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PBD	Polybutadien
PCP	Polychloropren (Neopren)
PE	Polyethylene
PET	Polyethylenterephthalat
PL	Lumineszenz
PP	Polypropylen
PV	Photovoltaik
PVAc	Polyvinylacetat
PVB	Polyvinylbutyral
PVC	Polyvinylchlorid
PVF	Polyvinylfluorid (Tedlar)
PVZ	Forschungsprojekt "Zuverlässigkeit von Photovoltaikmodulen" (I und II)
rel.	relative
s.	siehe
SC	Normalvernetzend (Standard Cure)
TAP	Tedlar/Aluminium/ Polyethylenterephthalat (PVF/ Aluminium /PET) Rückseitenfolie
TC	Temperaturwechseltest (Thermal Cycling)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPE	Tedlar/Polyethylenterephthalat/EVA (PVF/ PET/EVA) Rückseitenfolie
TPT	Tedlar/Polyethylenterephthalat/Tedlar (PVF/ PET/ PVF) Rückseitenfolie
UFC	Sehr schnell vernetzend (Ultra Fast Cure)
UV	Ultraviolett (Strahlung)
VAc	Vinylacetat
vgl.	vergleiche
WVTR	Wasserdampf-Transmissionsrate (water vapor transmission rate)
YI	Yellowness-Index
z.B.	zum Beispiel
$\delta 100$	Verlustfaktor bei 100°C

1 Einleitung

Die Entwicklung der heute typischen Photovoltaikmodule auf Basis poly- oder monokristalliner Siliziumzellen reicht bis in die 1950er Jahre zurück. Bis in die 70er Jahre war die Entwicklung von den Bedürfnissen der Raumfahrt geprägt. Der Beginn der terrestrischen Nutzung wird meist auf die 1970er Jahre datiert [2, 3]. Ende der 1990er Jahre erreichte die weltweit installierte Leistung aller Photovoltaikanlagen mit insgesamt 1000 mW erstmals die Größenordnung der Leistung eines einzigen konventionellen Kraftwerks [4]. Seit dieser Zeit haben sich Photovoltaikmodule zu Massenprodukten entwickelt. Bis 2014 hat sich die weltweit installierte Gesamtkapazität auf 177 GW vervielfacht [1] (Abbildung 1). Die Solarstromerzeugung weist mit ca. 39 GW im Jahr 2014 den größten Kapazitätsausbau im Energiesektor auf [1], sodass der Anteil am Energiemix weiter zunehmen wird. In Deutschland kann die Solarstromerzeugung an sonnigen Tagen bereits bis zu 50 % des momentanen Strombedarfs decken [5, 6].

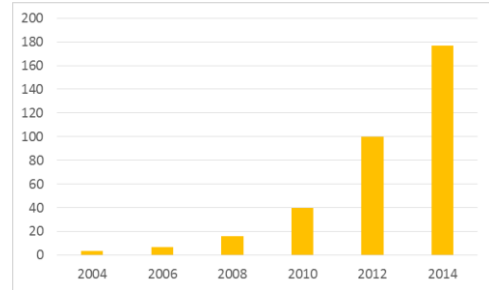


Abbildung 1: Weltweit installierte Gesamtkapazität von PV Anlagen in GW [1].

Ein wesentlicher Faktor für die Wirtschaftlichkeit einer Photovoltaikanlage ist die Lebensdauer der Photovoltaikmodule. Die Hersteller garantieren in der Regel, dass die Leistung des Photovoltaikmoduls am Ende einer Garantiezeit von 20 bis 30 Jahren noch 80 % der ursprünglichen Leistung beträgt. Insbesondere durch den Verdrängungswettbewerb der letzten Jahre sind die Leistungsgarantien der PV-Modulhersteller zunehmend ein Marketingargument geworden. Es ist daher „zu bedenken, dass diese langen Garantiezeiten wissenschaftlich kaum begründet sind.“ [7]

Betrachtet man die Raten des Leistungsabfalls von Photovoltaikanlagen, die in der wissenschaftlichen Literatur auf Basis von Langzeituntersuchungen publiziert wurden, so ergeben sich nach Übersichtsstudien von Luque und Hegedus Werte im Bereich von ca. 0-2 % pro Jahr [8], nach Jordan et al. liegt der Mittelwert bei 0,8 % pro Jahr [9]. Dies entspräche einer mittleren Lebensdauer von knapp 28 Jahren. Bereits aufgrund der Verteilungsfunktion und der Streuung der Werte [9] ist klar, dass ein Teil der Module derartige Garantien nicht erfüllen [10]. Hinzu kommt, dass die verwendeten Materialien im Lauf der Zeit weiterentwickelt, weswegen die Lebensdauer aktueller Produkte prinzipiell nur eingeschränkt auf Basis von Erfahrungen mit langzeitexponierten Modulen extrapoliert werden kann.

Um eine Lebensdauervorhersage aktueller Produkte treffen zu können, werden beschleunigte Alterungstest eingesetzt, deren Ergebnisse in Bezug zur natürlichen Alterung gebracht werden müssen. Dabei gibt es zwei wesentliche Herausforderungen:

Zum einen nimmt grundsätzlich mit zunehmender Beschleunigung der Alterung die Korrelation zur natürlichen Alterung ab [11–13] und damit die Genauigkeit der Vorhersage. Eine wesentliche Ursache ist, dass bei einer Beschleunigung der Alterung Effekte auftreten können, die bei natürlicher Alterung nicht auftreten und umgekehrt. Das Grundproblem wird oft am Ei veranschaulicht: „When did boiling an egg ever produce a chicken?“ [13–15]. Weitere grundsätzliche Aspekte dieser Problematik werden unter dem Stichwort „Elephant Test“ in [16] ausgeführt.

Zum anderen sind lange Testdauern erforderlich, da einerseits die Veränderung vieler Parameter, insbesondere der Leistung, grade zu Beginn der Alterung relativ gering ist und andererseits viele Charakterisierungsmethoden grade zu Beginn der Alterung nicht empfindlich genug zur Detektion von Änderungen sind.

Die üblicherweise für Photovoltaik(PV)-Module eingesetzten Testverfahren zielen auf die Identifikation bekannter Fehlerarten, eignen sich aber in der Regel nicht für eine quantitative Lebensdauervorhersage [2, 17]. Die angestrebte Lebensdauer von 20 bis 30 Jahren an PV-Module in einem beschleunigten Verfahren von 2000 Stunden Dauer zu testen, würde bedeuten, dass die Alterung um einen Faktor von ca. 100 beschleunigt werden müsste. Als akzeptabler Erfahrungswert, z.B. für die Photoalterung von Polyvinylchlorid (PVC), wurden Beschleunigungsfaktoren von ca. 5 bis 10 genannt [13, 18]. Für Beschichtungen in der Autoindustrie konnte ein detailliertes Modell entwickelt werden, für das ein Beschleunigungsfaktor von 40 genannt wurde [19]. Derartige Modelle sind jedoch nur für spezielle Systeme zutreffend und für Photovoltaikmodule nicht Stand der Technik. Im Vergleich wird aber deutlich, warum gerade im Bereich der PV-Module eine Verbesserung der Gebrauchsdauervorhersage eine große Herausforderung darstellt.

Um die Lebensdauervorhersage verbessern zu können, sind Untersuchungen notwendig, inwieweit alternative Verfahren zur Charakterisierung der Degradation von PV-Modulen die Übertragung von Ergebnissen beschleunigter Alterung auf natürliche Alterung verbessern und die Testzeiten verkürzen können.

Ein Ansatz besteht in der Charakterisierung der Degradation der einzelnen Komponenten des PV-Moduls. Auf Basis geeigneter Daten kann möglicherweise ein Modell der Degradation des Gesamtmoduls erstellt werden. Um die Auswirkungen von Wechselwirkungen der verschiedenen Komponenten zu erfassen, ist es erforderlich, die Degradation der Komponenten im vollständigen Modul zu untersuchen. Hierfür kommen vor allem zerstörungsfreie Prüfverfahren in Frage, weil zum einen der Verlauf der Degradation möglichst an einem Prüfling verfolgt werden sollte und zum anderen aufgrund der hohen Kosten von PV-Modulen die Zerstörung vieler Prüflinge zu Testzwecken in der Regel nicht in Frage kommt.

Die Degradation des Einbettungsmaterials spielt für die Alterung von PV-Modulen eine zentrale Rolle [20]. Das Einbettungsmaterial, meist ein Ethylen-Vinyl-Acetat (EVA) Copolymer, muss verschiedene Aufgaben erfüllen, insbesondere hat es eine Schutzfunktion für die anderen Komponenten, d.h. ein Versagen des Einbettungsmaterials begünstigt die Degradation der anderen Komponenten. Für das Einbettungsmaterial stehen jedoch aktuell keine geeigneten Charakterisierungsmethoden zur Verfügung, wie in [7] betont wird: „Vor Allem im Bereich der Polymermaterialien ist es wichtig, die Anforderungen an die Materialien und deren Haltbarkeit zu kennen und möglichst zerstörungsfreie Messverfahren bereitzustellen.“ [7]

Dieser Arbeit vorangegangen waren Untersuchungen [21], in denen gezeigt wurde, dass die Intensität der Lumineszenz verschiedener Einbettungsmaterialien in PV-Modulen bei Anregung mit einer Wellenlänge von 375 nm bereits zu Beginn der Alterung mit der Dauer verschiedener beschleunigter Alterungsverfahren korreliert. Damit erscheint die Lumineszenz im Gegensatz zu üblichen Verfahren der Materialcharakterisierung bereits während der Induktionsphase, d.h. bevor eine globale Degradation der Materialeigenschaften auftritt, als empfindlicher Parameter, skizziert in Abbildung 2.

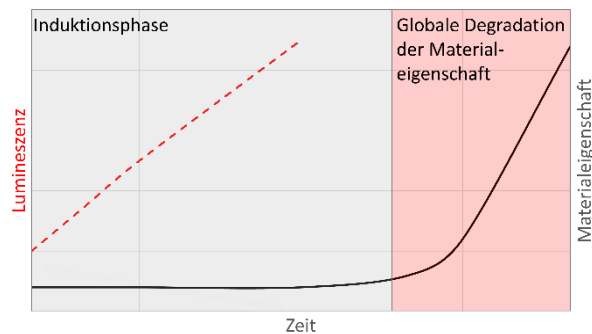


Abbildung 2: Die Lumineszenz zeigt bereits während der Induktionsphase eine deutliche Korrelation zur Alterungsdauer, vgl. auch [22].

Ziel dieser Arbeit ist es daher zu untersuchen, ob und inwieweit die Lumineszenzspektroskopie als empfindliche und zerstörungsfreie Methode für die Charakterisierung des Einbettungsmaterials in PV-Modulen geeignet ist. Die Beantwortung dieser Frage orientiert sich an der Untersuchung der in PV-Modulen auftretenden Alterungserscheinungen. In komplexen Systemen, wie sie PV-Module darstellen, treten inhomogene Alterungserscheinungen auf, die bisher nur unzureichend erforscht sind. Daher kommt der 2D-Detektion und der systematischen Untersuchung ortsabhängiger Effekte eine zentrale Bedeutung zu. In diesem Kontext wird darüber hinaus auch die Anwendung zur Detektion spezieller Fehlerarten und zur Qualitätssicherung im Industrieprozess untersucht.

Voraussetzung dieser Untersuchungen sind die Konzeption und der Aufbau eines Labormessplatzes zur orts aufgelösten Lumineszenzdetektion in kommerziellen PV-Modulen, sowie die Erstellung von Software zur Auswertung der Daten. Zusätzlich wurde ein portables Feldmessgerät aufgebaut, welches Lumineszenzmessungen an PV-Modulen ermöglicht, ohne diese zu demontieren. Mit diesem können die Auswirkungen der Freibewitterung auf die Lumineszenz ohne Transport der PV-Module ins Labor verfolgt werden.

Um die Möglichkeit zu schaffen, die Auswirkungen verschiedener Alterungsbedingungen schnell und kosteneffizient zu untersuchen, sowie Probe-zu-Probe Schwankungen auszuschließen, wurde eine spezielle, zum Patent angemeldete, Multi-Faktor-Alterungs-Kammer (MFAK) entwickelt, in der ein PV-Minimodul gleichzeitig verschiedenen Alterungsbedingungen ausgesetzt wird. So kann der Einfluss verschiedener Alterungsbedingungen sowie die sich daraus ergebende Möglichkeit der Miniaturisierung von Alterungsuntersuchungen untersucht werden.

Ausgangspunkt der Bewertung der 2D-Lumineszenz zur Charakterisierung des Einbettungsmaterials von PV-Modulen bilden Messungen, die an 80 kommerziellen Photovoltaikmodulen in Rahmen des Projektes „Zuverlässigkeit von Photovoltaikmodulen II“ (PVZ II) durchgeführt wurden. Mehrere identische Module verschiedener Hersteller wurden unter verschiedenen Bedingungen beschleunigt gealtert und an verschiedenen Standorten freibewittert. Es sollte untersucht werden, ob Korrelationen zwischen den verschiedenen Alterungsverfahren existieren, mit dem Ziel realitätsnahe beschleunigte Alterungsverfahren zu entwickeln und die Gebrauchsdauersanalyse von PV-Modulen zu verbessern.

Basierend auf den Beobachtungen an den kommerziellen Modulen wird das Auftreten von Zellbrüchen und -rissen als konkrete Fehlerart untersucht. Weiterhin wird der Frage nachgegangen ob die Lumineszenz zur Bewertung des Vernetzungsgrads von EVA im vollständigen PV-Modul geeignet ist.

Eine wichtige Fragestellung ist, ob die Muster, die mit 2D-Lumineszenz beobachtet werden können mit anderen Materialparametern korrelieren. Hierzu wurde im Rahmen eines vom DAAD finanzierten Arbeitsaufenthaltes am Institute of Polymeric Materials and Testing (IPMT) der Johannes Kepler Universität Linz (JKU) die Korrelation zu üblichen Materialcharakterisierungsverfahren untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau und Herstellung von Photovoltaik Modulen

Ein Photovoltaikmodul besteht aus Frontglas, Einbettungsmaterial, Zellen und Rückseitenmaterial. Am weitesten verbreitet sind Module mit kristallinen Siliziumzellen und Glas-Folie-Aufbau, die eine Polymerfolie als Rückseite haben. Für andere PV-Technologien sei auf die Literatur verwiesen [8, 23, 24]. Module mit nur einer Zelle werden als Minimodule bezeichnet und werden zu test- und Forschungszwecken mit den gleichen Komponenten und Prozessparametern wie die Serienmodule im Industrieprozess hergestellt.

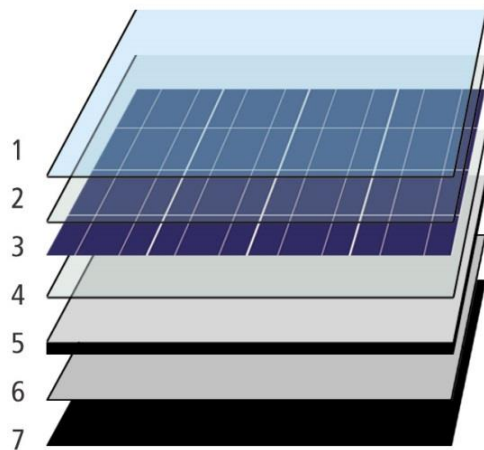


Abbildung 3: Schichtweiser Aufbau eines Photovoltaikmoduls. 1. Frontglas, 2. Einbettungsmaterial, 3. Solarzellen, 4. Einbettungsmaterial, 5-7 Rückseitenfolie (üblicherweise 3-Schicht-Aufbau). Abbildung aus [25].

Kernelement der Modulproduktion ist der Zusammenbau der einzelnen Komponenten zu einem Modul. Je nach Modulhersteller werden einige oder alle Komponenten zugekauft. In Deutschland ist aktuell die Solarworld AG der einzige Modulproduzent, der alle Komponenten der solaren Wertschöpfungskette konzernintern herstellt [26]. Der Aufbau eines typischen kommerziellen Photovoltaikmoduls ist in Abbildung 3 dargestellt, es besteht aus:

1. Frontglas
2. Einbettungsmaterial (üblicherweise EVA)
3. Zellen
4. Einbettungsmaterial (üblicherweise EVA)
5. Rückseitenfolie (3-Schicht-Aufbau, übl. TPT)

Diese Komponenten werden übereinander positioniert und zu einem Laminat verbunden.

Das Einbettungsmaterial verbindet die Schichten

aus Glas, Zellen und Rückseitenfolie. In der Regel wird das Laminat in einen Metallrahmen eingebaut, der zusätzliche Stabilität und sichere (und zugelassene) Montagemöglichkeiten bietet [27]. Im Folgenden werden die Einzelkomponenten kurz beschreiben, für eine detaillierte Betrachtung sei auf die Literatur verwiesen, z.B. [8, 28–32].

Das **Frontglas** ist üblicherweise besonders eisenarmes Glas mit hoher Transmission im sichtbaren Spektralbereich. Je nach Modulhersteller und Typ werden Gläser mit verschiedenen Zusätzen verwendet, z.B. Cer zur Reduktion der UV-Transmission [33] oder anderen Additiven, z.B. zur Vermeidung von Glaskorrosion.

Das **Einbettungsmaterial** (auch Einkapselungsmaterial) hat die Aufgabe, die Komponenten des PV-Moduls, Glas, Zellen und Rückseitenfolie optisch und mechanisch miteinander zu verbinden, mechanische Stabilität zu gewährleisten, vor Korrosion zu schützen und elektrisch zu isolieren [34–36]. Überwiegend wird das in dieser Arbeit untersuchte Copolymer Ethylene-Vinyl-Acetate (EVA) eingesetzt [37].

Die **Zellen** sind Mono- oder Polykristalline Siliziumsolarzellen, die grundlegende Funktion basiert auf dem pn-Übergang. Die Oberfläche dieser Zellen wird zur Optimierung der lichtsammelnden Eigenschaften in der Regel speziell texturiert [38]. Damit es nicht zur Ladungsträgerrekombination an der Oberfläche kommt, wird diese mit einer Siliziumnitridschicht passiviert, deren Dicke so eingestellt wird, dass diese aufgrund ihres von den umgebenden Materialien verschiedenen Brechungsindex auch

als Antireflexschicht fungiert [29]. Auf die Zellen wird im Siebdruckverfahren ein **Kontaktfingermuster** (s. Abbildung 4) aus einer Paste aus Silber, organischen Lösungsmitteln und einem Anteil Glasfritte aufgetragen, getrocknet und eingebrannt. Dabei verdampfen die Lösungsmittel, es verbleibt aber unter Umständen Silberstaub auf dem Wafer [39]. Die Glasfritte brennt in das Silizium ein. Die so kontaktierten Zellen werden mit Leiterbändchen, meist bestehend aus mit Lot ummantelten Kupferbändchen, zu Strings von ca. 10-20 Zellen verlötet: Auf die im Siebdruck vorgesehen Stellen für die **Busbars** wird das Leiterbändchen aufgelötet und bei der benachbarten Zelle an den Rückseitenkontakt gelötet [29]. So entsteht eine Reihenschaltung. Diese Strings werden, je nach Modulgeometrie und Verschaltung in Längen von z.B. 9 Zellen geschnitten und nebeneinander in z.B. 6 Reihen positioniert und verschaltet.

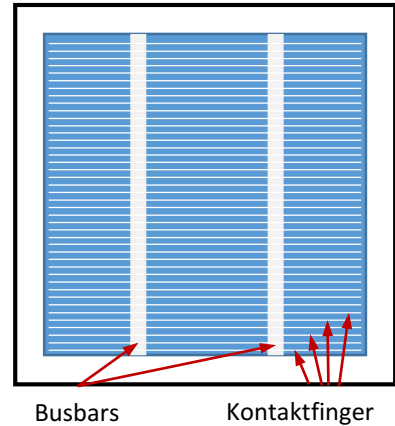


Abbildung 4: Elemente auf der Zelle: Busbars und Kontaktfinger

Die **Rückseitenfolie** dient zur elektrischen Isolierung, mechanischem Schutz sowie dem Schutz vor Umwelteinflüssen, wie Feuchtigkeit [36]. Sie ist meist ein 3-Schicht-Laminat. Ein allgemein üblicher Aufbau ist eine Schichtung aus Tedlar®-Polyethyleneterephthalat-Tedlar® (TPT). Wobei Tedlar® der Handelsname von DuPont für Polyvinylfluorid (PVF) ist. Auch andere Schichtungen werden (aus Kostengründen) eingesetzt, z.B. Innenlayer aus EVA (TPE). In der Vergangenheit wurden Rückseitenfolien mit Aluminiumzwischen-schicht (TAP) zur Verwendung untersucht, die im Bereich der kristallinen Solarzellen jedoch seltener Anwendung finden [37]. Die Rückseitenfolien ohne Aluminiumzwischen-schicht sind gasdurchlässig, d.h. dass Substanzen wie Sauerstoff und Feuchtigkeit durch die Rückseite in das Einbettungsmaterial eindringen können.

Eine **Anschlussdose** wird, üblicherweise an der kurzen Seite des Laminats mittig, auf der unteren Seite auf die Rückseitenfolie geklebt. Darin befinden sich die Anschlüsse für die Verkabelung, sowie Bypass-Dioden als Schutzschaltung, die bei Ausfall innerhalb eines Strings den Strom an diesem vorbei leiten und so eine Beschädigung des Moduls verhindern.

2.2 Untersuchung der Alterung von Photovoltaikmodulen

2.2.1 Allgemeine Produktzuverlässigkeit

Die Gebrauchsdauer technischer Produkte ist durch das Auftreten von Fehlern begrenzt. Fehler von PV-Modulen können Sicherheitsmängel, ästhetische Mängel und die Nicht-Erfüllung der

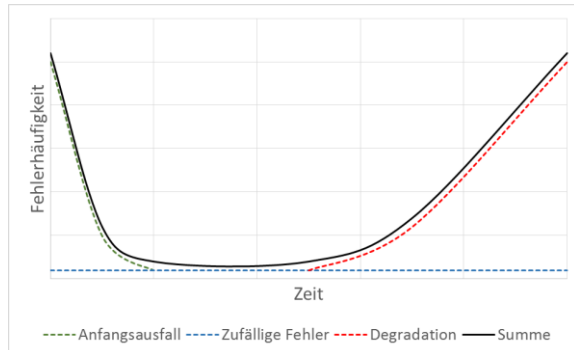


Abbildung 5: Qualitative Darstellung einer Produktzuverlässigkeitskurve.

Leistungskennwerte sein, eine Übersicht über die speziellen Fehlerarten von PV-Modulen findet sich z.B. in [40–43]. Eine typische Fehlerstatistik vieler technischer Produkte kann allgemein als Addition zweier Weibull-Verteilungen betrachtet werden [16, 44]: Kurz nach der Produktion auftretende Fehler (Anfangsausfall), sind z.B. auf unzureichende Qualitätssicherung bei Produktion, Installation oder Transport zurückzuführen. Die zum Ende der Produktlebensdauer gehäuft auftretenden Fehler entstehen durch Degradation und begrenzen die Gebrauchsdauer. Zusätzlich treten zufällige Fehler

auf, die statistisch über der Zeit gleichverteilt sind; diese werden z.B. durch Wetterereignisse verursacht. Es ergibt sich die sogenannte „Badewannenkurve“, qualitativ skizziert in Abbildung 5 [45, 46].

Die meisten PV-Module fallen aufgrund von Degradationserscheinungen aus [40]. Der wesentliche Ansatz zur Ermittlung und Optimierung der Lebensdauer wird daher in einer genaueren Untersuchung möglicher Ursachen der Degradation gesehen [7].

2.2.2 Beschleunigte Prüfverfahren

Um möglichst schnell Aussagen über das Degradationsverhalten zu gewinnen, werden beschleunigte Alterungsverfahren eingesetzt. Die Beschleunigung wird durch erhöhte Belastung oder Überlastung, erreicht. Zur Erhöhung der Belastung von PV-Modulen kommen im Wesentlichen die Parameter Temperatur, totale Lichtdosis, Lichtintensität, Feuchte, Zahl der Belastungszyklen und deren Kombination zum Einsatz [2]. Die Parameter dieser Beschleunigungstests wurden im Laufe der Zeit optimiert: Wenn gravierende Fehler an freibewitterten Modulen beobachtet werden, werden die Testparameter so angepasst, dass dieser Fehler bei anfälligen Modulen im Test auftritt. So kann das Auftreten bekannter Fehler an neuen Produkten geprüft und das Produkt entsprechend optimiert werden. Der Vielzahl heute bekannter Fehlerarten stehen verschiedene Alterungstests gegenüber, die zur Erkennung bestimmter Fehlerarten eingesetzt werden können [47]. Besonders üblich sind Tests, die sich an den Bedingungen der Tests im Rahmen der Bauartzertifizierungsprüfung nach der IEC 61215 orientieren. Als am weitesten verbreitet kann der Damp-Heat-Test (DH), die Feuchte-Wärme-Alterung bei 85°C und 85 % rel. Feuchte, betrachtet werden. Untersuchungen zur Photoalterung unter UV-Einfluss sind ebenfalls üblich. Aufgrund der schwerer zu kontrollierenden Parameter einer UV-Alterung sind eine Standardisierung dieser Tests sowie eine Interpretation der Ergebnisse weniger einfach. Insbesondere das Spektrum und die Intensität der UV-Quelle spielen eine Rolle. Aufgrund der technisch hohen Anforderungen und den Kosten geeigneter Klimakammern werden beschleunigte UV-Tests weniger häufig eingesetzt. Im Rahmen der Zertifizierungsprüfung IEC 61215 ist nur eine UV-Vorbehandlungsprüfung mit einer relativ geringen UV-Dosis von 15 kWh vorgesehen. Die Parameter der Prüfung sind eher grob definiert, eine bestimmte UV-Quelle wird z.B. nicht vorgeschrieben. Einige typische Alterungstests, mit den Parametern nach IEC 61215, sind in Tabelle 1 zusammengefasst, s. auch [48]. Ein historischer Überblick, über Testverfahrensentwicklung und Fehlerarten findet sich bei Osterwald und McMahon [2].

Tabelle 1: Auswahl beschleunigter Alterungsverfahren und der jeweils typischen Fehlerarten, Auszug aus [47].

Test	Parameter (nach IEC)	Auftretende Fehlerarten
Feuchte-Wärme (DH)	85°C / 85 % rel. Feuchte Dauer: 1000 h	Korrosion, Delamination, Haftungs- und Elastizitätsverlust des Einbettungsmaterials, PID, Haftungsverlust der Anschlussdose
UV-Strahlung (UV)	60°C, trocken Intensität: 280-385 nm < 250Wm ⁻² Gesamtdosis: 280-320 nm: 5 kWh ⁻¹ 320-380 nm: 15 kWh ⁻¹	Delamination, Haftungs- und Elastizitätsverlust des Einbettungsmaterials, Vergilbung des Einbett- und Rückseitenmaterials, Leckströme durch Rückseiten-Degradation
Temperaturwechseltest (TC)	Bis zu 200 Zyklen im Temperaturbereich von -40°C bis +85°C.	Gebrochene Zellverbinder, Gebrochene Zellen, Elektrische Verbindungsfehler, Haftungsverlust der Anschlussdose, Open-circuit-Gefahr mit Bogenentladung

Im Zusammenhang mit der Lebensdauerfrage werden die standardmäßig eingesetzten Bauartzertifizierungstests („qualification test“) für PV-Module, hauptsächlich die IEC 61215, oftmals irrtümlich als Mittel zur Lebensdauervorhersage oder als Möglichkeit eines Qualitätsrankings verschiedener Produkte missinterpretiert. Das Ziel derartiger Prüfungen ist jedoch nur der Ausschluss bereits bekannter Fehler und die Freigabe des Produkts für den Markt. Produkte, die diese Tests bestehen zeigen im Feld zunächst mit höherer Wahrscheinlichkeit weniger Ausfälle. **Aussagen über die Langzeitbeständigkeit, eine Rangfolge oder gar eine Gebrauchsdauervorhersage aus den Testergebnissen abzuleiten ist jedoch prinzipiell nicht möglich [2, 17, 47, 49]. Um die Lebensdauer eines Produktes vorhersagen zu können ist es notwendig, über die standardisierten Verfahren hinaus zu testen [50, 51].**

2.2.3 Charakterisierungsmethoden

Im Rahmen der IEC Prüfungen müssen PV-Module nach der beschleunigten Alterung eine bestimmte elektrische Mindestleistung erreichen um den Test zu bestehen, s. auch [52]. Grundlegend zur Charakterisierung der elektrischen Parameter ist die **Messung der U-I-Kennlinie** des Moduls. Eine Veränderung der Parameter Kurzschlussstrom, Freilaufspannung, Maximum-Power-Point, Füllfaktor sowie der Form der Kennlinie können z.B. durch Defekte der Zellen, ausgefallene Strings, Korrosion und Vergilbung verursacht werden [53, 54].

Verschiedene zerstörungsfreie und teils bildgebende Verfahren werden zur Identifikation der Fehlerarten eingesetzt. Eine Übersicht bietet neben der genannten Literatur zu Testverfahren und Fehlerarten z.B. [55–57] sowie Verfahren in [58], die größtenteils auch auf Produkte mit kristallinen Zellen anwendbar sind. Ohne Eingriffe in die Verkabelung oder Messung im Labor kommt jedoch nur die **visuelle Inspektion** aus. Durch Sichtprüfung können gravierende Fehler, wie Blasenbildung, Delaminierung, starke Vergilbung, größere Brüche und Korrosionserscheinungen in fortgeschrittenen Stadien entdeckt werden. **Elektrolumineszenz** wird als Standardverfahren in der Industrie regelmäßig eingesetzt. Durch die bildgebende Aufnahme der NIR-Elektrolumineszenz der Siliziumzellen werden Fehler wie Brüche, Risse und Kontaktprobleme in den Zellen sichtbar gemacht [59–62]. Die Aufnahme der photoinduzierten **NIR-Lumineszenz** der Siliziumzellen ist prinzipiell ähnlich und ermöglicht z.B. Rückschlüsse auf die Ladungsträgerrekombination [29]. Verschiedene **Thermografieverfahren** (steady-state, lock-in) dienen z.B. zur Detektion von Hotspots, Leckströmen oder Defekten einzelner

Zellen [63]. Zur Erkennung von Isolationsproblemen wird im Rahmen der IEC Prüfung der **Wet-Leakage-test** eingesetzt. Weniger häufig finden sich Untersuchungen der **spektralen Empfindlichkeit** [64, 65], laserinduzierter Spannungs-/Stromgenerierung (**Laser Beam Induced Current/Voltage - LBIC/LBIV/OBIC**) zur orts aufgelösten Untersuchung der Effizienz der Zellen [66, 67], **Induktionsverfahren** zur Detektion von Kontaktfehlern [40], **Ultraschall** [68–70] oder **akustische Mikroskopie** [71] zur Detektion von Zellbrüchen oder Fehlern in der Laminatverbindung in der Literatur. Relativ selten findet sich die Anwendung von Methoden wie **Laser-Doppler Vibrometrie** zur Untersuchung der Oberflächengeometrie [72] oder **Röntgen-Computer-Tomographie** zur Charakterisierung innenliegender Komponenten [69].

2.2.4 Aktuelle Herausforderungen einer Gebrauchsdauervorhersage

Wesentliche Herausforderungen, die die Entwicklung quantitativer Modelle zur Gebrauchsdauer von PV-Modulen erschweren, bestehen in den hohen Kosten derartiger Untersuchungen. Ansätze zur Gebrauchsdaueruntersuchung, die die Untersuchung vieler Module erfordern, werden aufgrund des hohen Aufwandes an Zeit und Material nur selten verfolgt. Statistische Untersuchungen freibewitterter Module [46, 64] oder PV Systeme [73, 74] finden sich in der Literatur eher seltener. Für die Degradationsuntersuchung „sollte ... betont werden, dass nur deterministische Modelle in Betracht kommen, da probabilistische [Untersuchungen, J.S.] [...] mangels Prüfkapazitäten und aus wirtschaftlichen Gründen derzeit nicht angebracht“ [7] sind.

Aktuell ist es nicht möglich für PV-Module einen quantitativen Zusammenhang zwischen künstlicher Alterung im Labor und der natürlichen Alterung herzustellen [2, 7]. Ein fundamentales Problem besteht darin, dass in Abhängigkeit von der Art des beschleunigten Alterungsverfahrens bevorzugt bestimmte Fehlerarten auftreten. Insofern ist das Degradationsverhalten unter beschleunigter Alterung nicht repräsentativ für eine Freibewitterung. Es wird daher zum einen nach neuen Tests gesucht, die die reale Alterung eines PV-Moduls möglichst gut abbilden. Zum anderen besteht Bedarf zusätzliche Charakterisierungsverfahren einzusetzen, die helfen können, den Zusammenhang zwischen beschleunigter Alterung und Freibewitterung besser zu beurteilen und die Testzeiten zu reduzieren.

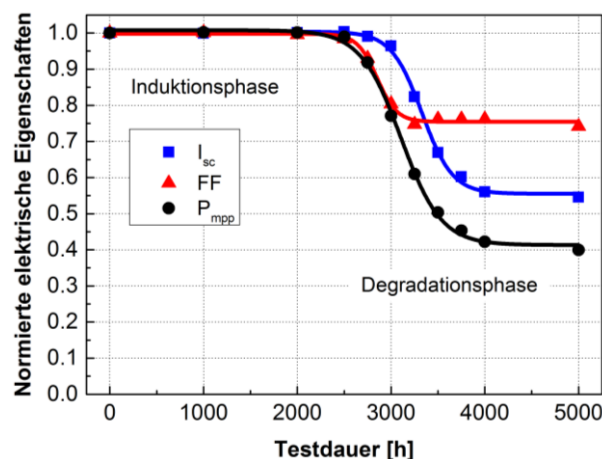


Abbildung 6: Elektrische Kennwerte eines PV-Moduls in Abhängigkeit von der Testdauer einer DH-Alterung. Adaptiert von [75]. Legende: I_{sc} : Kurzschlussstrom, FF: Füllfaktor, P_{mpp} : Leistung am Punkt maximaler Leistung.

Die hohe Qualität aktueller PV-Module bewirkt, dass es, trotz beschleunigter Alterung, sehr lange dauert, bis sich die elektrischen Eigenschaften ändern. In Abbildung 6 ist der typische Verlauf der wichtigsten elektrischen Kennwerte eines PV-Moduls über der Testdauer einer DH-Alterung dargestellt. Es ist eine Induktionsphase zu beobachten, in der sich die Kennwerte nicht außerhalb der Messgenauigkeit ändern. Typischerweise beginnt die Degradationsphase im DH-Test erst nach ca. 2000-3000 h [74–77]. Eine Vorhersage, z.B. des Zeitpunktes an dem die Degradationsphase beginnt,

aus der Untersuchung der elektrischen Kennwerte während der Induktionsphase zu erstellen, ist daher meist unmöglich.

Eine aufwändigere Möglichkeit, näherungsweise eine Gebrauchsdauerabschätzung treffen zu können, wird z.B. von Köhl [7] beschrieben: Mit mehreren Alterungstests gleicher Module bei verschiedenen Temperaturen wird die Dauer bis zum Beginn der Degradation bei der jeweiligen Temperatur bestimmt. Diese Temperaturabhängigkeit wird mit einer Arrhenius-Beziehung beschrieben und eine apparente Aktivierungsenergie berechnet. Mittels der Arrhenius-Beziehung kann dann eine zur beschleunigten Alterung äquivalente Expositionsdauer auf Basis der Temperatur am Aufstellort abgeschätzt werden.

Aufgrund der Verschiedenheit der unter Freibewitterung beobachteten Fehlerarten, deren Auftreten in beschleunigten Tests stark von den Testbedingungen abhängt, ist eine derartige Gebrauchsdauervorhersage auf Basis der Leistungsparameter eines einzigen Testverfahrens grundsätzlich nicht zufriedenstellend. Die Arrhenius-Näherung gilt, streng genommen, nur für einen Fehlermechanismus [78] mit konstanter Aktivierungsenergie [35]. In der Praxis jedoch können verschiedene Mechanismen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien gleichzeitig zur Alterung beitragen. Welcher Mechanismus dominiert, hängt von der Temperatur ab [79]. Zieht man den Fakt in Betracht, dass weitere Alterungsparameter, wie UV-Strahlung oder Feuchte ebenfalls Auswirkung auf die Alterung haben, ist eine ausschließliche Beschreibung über die Tempertauabhängigkeit nicht mehr ausreichend. Versuchsweise müssten dann Testbedingungen gefunden werden, bei denen die jeweils nicht veränderten Parameter „repräsentativ“ gewählt werden [80]. Wird dies nicht erreicht, besteht die Möglichkeit, dass ein Test-spezifisches Fehlerbild andere überdeckt [81], die möglicherweise in der Realität wesentlich relevanter sind.

Zahlreiche Untersuchungen von PV-Modulen über Expositionszeiträume in der Größenordnung der Lebensdauer, insbesondere nach Freibewitterung von über 10 Jahren, sind für den Zeitraum von den ersten Modulen der 1970er Jahre [82] bis zu aktuellen Modulen, die über die letzten zwei Jahrzehnte exponiert wurden, in der Literatur zu finden, z.B. [7, 53, 64, 83–85]. Im Allgemeinen zeigen mono- und polykristalline Siliziumsolarzellen unter terrestrischen Bedingungen keine signifikante intrinsische Degradation [86], abgesehen von einer Leistungsabnahme in der Größenordnung von ca. 4 % in den ersten Stunden der Lichtexposition, der für die Langzeitdegradation keine Rolle spielt [87, 88].

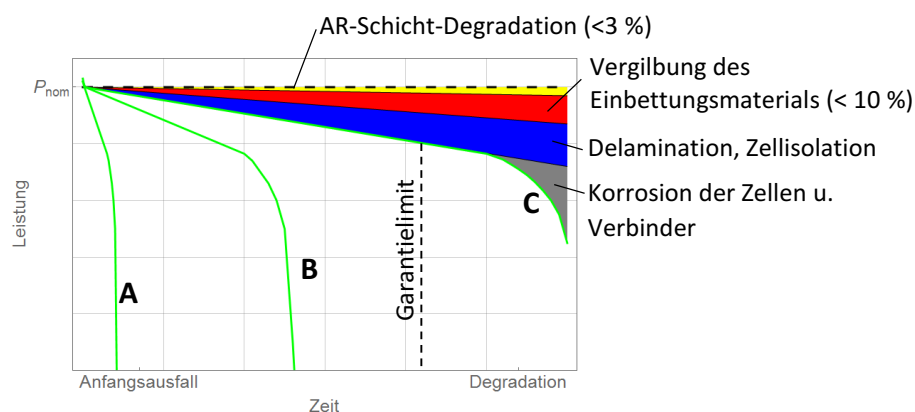


Abbildung 7: Fehlerszenarien von PV-Modulen, nach [40]. (A) Anfangsausfall, (B) Ausfall während des Gebrauchs und (C) Degradation. Für das Szenario C ist der Anteil der Fehlerart an der Degradation farbige markiert, die Prozentuale Werte beziehen sich auf den möglichen Leistungsverlust.

Eine Veränderung der elektrischen Parameter eines PV-Moduls ist meist die Folge eines anderen Fehlers oder durch Wechselwirkung mit anderen Komponenten verursacht. Die Degradation der elektrischen Leistung wird bestimmt durch das Auftreten verschiedener Fehlerarten. In Abbildung 7 ist schematisch der Verlauf der Leistung dreier möglicher Szenarien dargestellt: (A) Anfangsausfall, (B) Ausfall während der Laufzeit und (C) Degradation [40]. Die meisten PV-Module unterliegen dem

Degradationsszenario (C), welches den „normalen“ Betrieb beschreibt. Für dieses Szenario ist der Einfluss wesentlicher Fehlerarten farbig hinterlegt.

Ein Großteil der für die Degradation relevanten Fehlerarten, insbesondere Vergilbung und Delamination, indirekt aber auch die Korrosion der Zellen, steht im Zusammenhang mit der Degradation des Einbettungsmaterials [20, 35]. Ebenso zeigt das Ergebnis einer Auswirkungsanalyse (Failure Mode and Effects Analysis, FMEA) durch Expertenbefragung unter PV-Modulherstellern, dass „Hauptschwachstellen in den optischen Eigenschaften der Verglasungs- und Einbettungsmaterialien, Delaminationserscheinungen bei den Einbettungsmaterialien und der Degradation, bzw. dem Bruch der Zellverbinder ausgemacht wurden“ [7].

Um den Zusammenhang zwischen beschleunigten Tests und der Freibewitterung besser beurteilen zu können, erscheint es notwendig, geeignete Methoden zur Charakterisierung zu finden, die eine Materialcharakterisierung im Produkt ermöglichen. „Vor Allem im Bereich der Polymermaterialien ist es wichtig [...] möglichst zerstörungsfreie Messverfahren bereitzustellen.“ [7] Eine Materialcharakterisierung ist in der Regel nur durch Zerstörung möglich, die aufgrund der hohen Kosten nicht routinemäßig an PV-Modulen möglich ist. Erst in neuerer Literatur finden sich erste Ansätze, die explizit Materialalterung mit dem Verhalten eines PV-Moduls korrelieren [89, 90].

Um die Entwicklung entsprechender deterministischer Modelle zu beschleunigen ist daher aktuell eine Verbesserung der Charakterisierungsmethoden notwendig. Dies betrifft zum einen die Beschleunigung der Prüfverfahren an sich und zum anderen die Methoden zur Charakterisierung auf Materialebene.

2.2.5 Zerstörungsfreie Charakterisierungsmethoden für das Einbettungsmaterial

Um das Einbettungsmaterial zerstörungsfrei zu charakterisieren, kommen nur wenige Methoden in Betracht, da es von der Vorder- und Rückseite vor äußeren Einflüssen geschützt ist. Insbesondere zur Charakterisierung des Einbettungsmaterials zwischen Zellen und Glas kommen, neben **visueller Inspektion**, praktisch nur optische Verfahren in Frage.

Von Parretta et al. [91] wurden **Reflektionsmessungen** an 15 Jahre freibewitterten PV-Modulen und ungealterten Referenzmustern durchgeführt. Es wurde eine Korrelation zwischen der Abnahme der Reflektivität und der Abnahme des produzierten Stromes der freiwitterten Module gegenüber den Referenzmustern berichtet. Wahrscheinliche Ursache war die Verfärbung des Einbettmaterials und die damit einhergehende höhere Absorption [91].

Die **Raman-Spektroskopie** ist prinzipiell geeignet, um Aussagen über chemische Veränderungen einer Probe zu gewinnen. In gealterten PV-Modulen dominiert jedoch meist die auftretende Lumineszenz die gemessenen Spektren. Klemchuk et al. setzten resonant verstärkte Raman-Spektroskopie an stark vergilbten EVA Proben ein [92], eine Anwendung als zerstörungsfreies Verfahren für systematische Untersuchungen der Degradation von EVA wurde jedoch nicht weiter verfolgt. In aktuellen Untersuchungen (ohne Resonanzverstärkung) von Peike wurde im Wesentlichen das Verhalten des dominanten Lumineszenzuntergrundes gealterter PV-Module betrachtet [93]. Trotz der Tatsache, dass Raman-Spektroskopie prinzipiell zur Charakterisierung der Alterung des Einbettungsmaterials vielversprechend erscheint, konnte dies in den Arbeiten von Peike nicht bestätigt werden [94].

Zur **Charakterisierung des Vernetzungsgrades** von EVA unmittelbar nach der Herstellung, bzw. Vernetzung, wurde **Raman-Spektroskopie** erfolgreich eingesetzt [95]. Mittels **Nanoindentierung** von der Rückseite konnte der Vernetzungsgrad der EVA-Schicht zwischen Zellen und Rückseitenfolie charakterisiert werden [96]. Ebenso konnten Ergebnisse von **Ultraschall** Messungen mit dem Vernetzungsgrad des EVA in PV-Modulen korreliert werden [97]. Eine weiterführende Diskussion von möglichen Methoden zur Untersuchung des Vernetzungsgrades von EVA in PV-Modulen erfolgt in Kapitel 5.2.

2.3 Das Einbettungsmaterial (Ethylene-Vinyl-Acetate)

2.3.1 Anforderungen an das Einbettungsmaterial

Eine Zusammenstellung allgemeiner Anforderungen an Einbettungsmaterialien für den Einsatz in kristallinen Silizium-PV-Modulen wurde bereits in den 1980er Jahren vom Jet Propulsion Laboratory (JPL), mit der Zielstellung eine Lebensdauer von 30 Jahren zu erreichen, aufgestellt. Diese Anforderungen wurden von Czanderna und Pern 1996 weitgehend unverändert übernommen und werden auch in der aktuellen Literatur angeführt [35, 82, 98]. Aus dem Anforderungskatalog sind wesentliche Eigenschaften in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Anforderungen an das Einbettungsmaterial, aus [35].

Glasübergangstempertaur	< -40°C
Lichttransmission (~400-1100nm)	> 90 %
Hydrolyse	Keine bis 80°C, 100 % rel. Luftfeuchte
Thermooxidation	Stabil bis 85°C
Chemische Inertheit	Keine Reaktionen mit Cu bei 90°C
UV-Absorptionbedingte Degradation	Keine bei Wellenlängen > 350 nm
Trübung	Keine bei 80°C, 100 % rel. Luftfeuchte

Um diese Kriterien zu erfüllen, werden seit den 1970er Jahren verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Einbettungsmaterial untersucht [82, 99]. Aktuell finden sich in Marktübersichtsstudien neben Produkten aus EVA unter Anderem Polyvinylbutyral, Silikone, Thermoplastisches Polyurethan und Ionomere als PV-Einbettungsmaterialien. Die akzeptable Erfüllung der erforderlichen Eigenschaften bei enorm geringeren Kosten [100] sind dabei ausschlaggebend für den Einsatz von EVA, so dass EVA seit mehreren Jahrzehnten den PV-Massenmarkt dominiert [37, 101–104].

2.3.2 Eigenschaften und Verwendung von Ethylene-Vinyl-Acetate als Einbettungsmaterial

Ethylene-Vinyl-Acetate, auch: (poly-)Ethylene-vinyl-acetate (EVA) ist ein Copolymer bestehend aus (poly-)Ethylene (PE) und (poly-)Vinyl-acetate (VAc) Segmenten. Eingesetzt wird EVA z.B. für

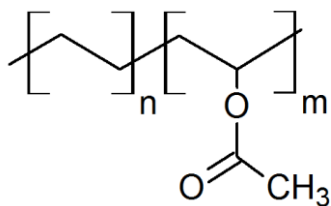


Abbildung 9: Struktur des Ethylene-Vinyl-Acetate Copolymers.

Lebensmittelverpackungen verschiedenster Art, Schuhsohlen, Folien für die Landwirtschaft oder Kabelummantelungen [106]. Seit über 20 Jahren ist es in der Photovoltaikindustrie das dominierende Material zur Einbettung von Photovoltaikmodulen. In der Photovoltaikindustrie ist EVA mit einem VAc-Massenanteil von 28-33 % als Einbettungsmaterial üblich [107], wobei 33 % weit verbreitet ist. Bezogen auf die Strukturformel in Abbildung 9 bedeutet dies, dass n und m im Verhältnis von ca. 6:1 stehen [92]. EVA ist ein zufälliges Copolymer, d.h. die Häufigkeitsverteilung von PE

Segmenten der Länge n und VAc Segmenten der Länge m folgt einer Bernoulli Verteilung [108, 109].

Für den Einsatz in Photovoltaikmodulen muss EVA vernetzt werden. Unvernetztes EVA ist ein Thermoplast mit einem Schmelzpunkt von ca. 70-85°C. Da im normalen Betrieb eines Solarmoduls auch höhere Temperaturen auftreten können würde das Material im Betrieb schmelzen können. Vernetztes

EVA ist ein Elastomer und nicht mehr schmelzbar [110], da bei der Vernetzung feste Bindungen zwischen den Polymerketten gebildet werden, s. Abbildung 8. Die Vernetzung findet während des Produktionsprozesses des PV-Moduls statt. Der Vernetzungsprozess wird durch ein Vernetzungsmittel

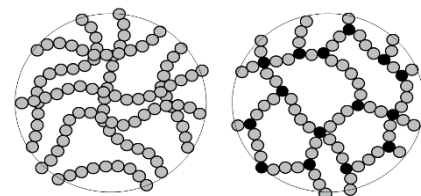


Abbildung 8: Unvernetzte Polymerketten (links), vernetzte Polymerketten, angedeutet durch schwarze Verbindungspunkte (rechts), aus [105].

in den EVA-Folien ermöglicht. Der Prozess wird im Vakuum durchgeführt und beginnt oberhalb einer Temperatur von ca. 140°C, typische Parameter des industriellen Vernetzungsprozesses liegen bei 150°C [111, 112]. Es gibt verschiedene EVA-Sorten, die aufgrund unterschiedlicher Vernetzungsmittel verschiedene Prozessparameter haben. Das sogenannte standard-cure (SC) EVA vernetzt über mehr als 20 Minuten, das aktuell gebräuchlichere fast-cure (FC) typischerweise in etwa 8-20 Minuten, ultra-fast-cure (UFC) Varianten mit Vernetzungszeiten deutlich unter 10 Minuten sind ebenfalls üblich. Die Qualität der Vernetzung (Homogenität und Vernetzungsgrad) ist eine wesentliche Eigenschaft, die die Degradation des Materials selbst und des PV-Moduls beeinflusst [35, 111].

Morphologisch ist EVA ein semikristallines Polymer, mit mehreren kristallinen Phasen. Bis ca. 45 % VAc Anteil nimmt die Kristallinität mit zunehmendem VAc Anteil ab [113]. Die Morphologie beeinflusst das Degradationsverhalten und kann sich auch durch Alterung ändern [114, 115].

2.3.3 Degradation von Ethylene-Vinyl-Acetate

2.3.3.1 Einflussfaktoren auf die Degradation

Die Degradation von Polymeren wird allgemein durch ein komplexes Zusammenspiel von verschiedenen äußeren Einflussgrößen sowie intrinsischer Eigenschaften des Polymers beeinflusst, die in Tabelle 3 zusammengefasst sind. Sowohl der chemische Aufbau des Materials selbst, Additive und Verunreinigungen als auch die Morphologie bestimmen das Degradationsverhalten [116, 117]. Äußere Faktoren wie Temperatur, Feuchte und Strahlung treten während des Betriebs auf und beeinflussen die Alterungsprozesse. Zusätzlich kommen in einem PV-Modul Wechselwirkungen mit den anderen Komponenten und deren Alterungsverhalten hinzu.

Tabelle 3 Übersicht wesentlicher Einflüsse auf das Degradationsverhalten.

Makroeinfluss	Molekularer und Mikroeinfluss
Umgebungseinfluss <ul style="list-style-type: none"> • Temperatur • Strahlung (UV) • Feuchte und andere chemische Einflüsse • Mechanische und elektrische Belastung Eigenschaften des Gesamtprodukts <ul style="list-style-type: none"> • Diffusionseffekte, Geometrie (Sauerstoff) • Optische Eigenschaften (Transparenz) • Andere Komponenten (Wechselwirkung) 	Chemischer Aufbau des Polymers <ul style="list-style-type: none"> • Struktur • Produktionsprozess • Verunreinigungen (Prozessbedingt) • Additive Morphologie des Polymers <ul style="list-style-type: none"> • Kristallinität • Vernetzung • Verschlaufung

2.3.3.2 Degradation von Polymeren

Ein vereinfachtes Diagramm der wahrscheinlichen Reaktionen, die prinzipiell bei der Polymerdegradation eine Rolle spielen, ist in Abbildung 10 dargestellt. Zwei Mechanismen, Kettenspaltung und Vernetzung, sind von besonderer Bedeutung für die Veränderung vieler Eigenschaften des Polymers [118, 119].

Kettenspaltung bedeutet, dass eine Bindung der Hauptkette gebrochen wird. So reduzieren sich die Kettenlänge und das Molekulargewicht. Bei der Vernetzung bilden sich feste Verbindungen zwischen Polymerketten. Die Polymerketten bilden ein Netzwerk, das als Gel bezeichnet wird und mit einer Erhöhung des Molekulargewichtes einhergehen kann. Wenn das Polymer Seitengruppen aufweist, können diese eliminiert werden. Es entstehen flüchtige Stoffe und spezifische Abbauprodukte. Wesentliche Folgereaktionen können wieder Kettenspaltung und Vernetzung aber auch z.B. die Bildung von ungesättigten Bindungen in der Hauptkette sein, außerdem kann es zu Zyklisierung kommen.

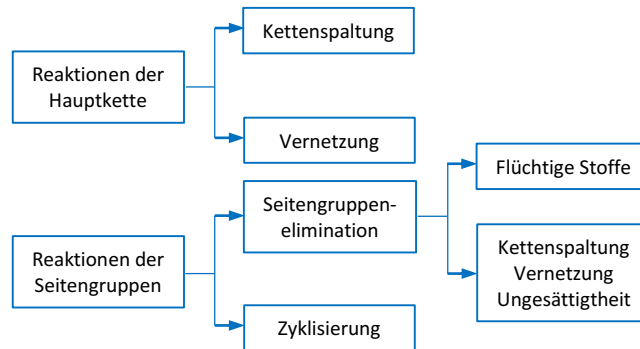


Abbildung 10: Vereinfachtes Diagramm der Polymerdegradation, nach [118].

2.3.3.3 Molekulare Degradationsmechanismen von Ethylene-Vinyl-Acetate

In Abbildung 11 sind die molekularen Degradationsmechanismen der Photoalterung von EVA nach Czanderna und Pern [35, 120] dargestellt. Die Norrish I Reaktion (a) findet unter Beteiligung eines Radikals statt und führt zu Aldehyden, Methan, Kohlendioxid und -monoxid. Die Produkte der Norrish II-Reaktion (b und c) sind Essigsäure, ungesättigte Bindungen in der Hauptkette sowie ketonische Carbonyle an der Hauptkette, Aldehyde [104, 121–123] und α,β -ungesättigte Carbonyle [124]. Im EVA-Einbettungsmaterial in PV-Modulen kann es zur Akkumulation von Essigsäure kommen, was sich beschleunigend auf die Degradation von EVA auswirken kann und die Korrosion anderer Komponenten fördert [35, 125, 126]. Die Beschreibung der speziellen Mechanismen der EVA Degradation in der Literatur fokussiert oft auf mögliche Reaktionen der Seitengruppe. Es wird aber zunehmend darauf hingewiesen, dass neben den Reaktionen der VAc-Segmente auch eine Betrachtung der Mechanismen der Degradation von PE relevant sein kann [92, 104, 127, 128].

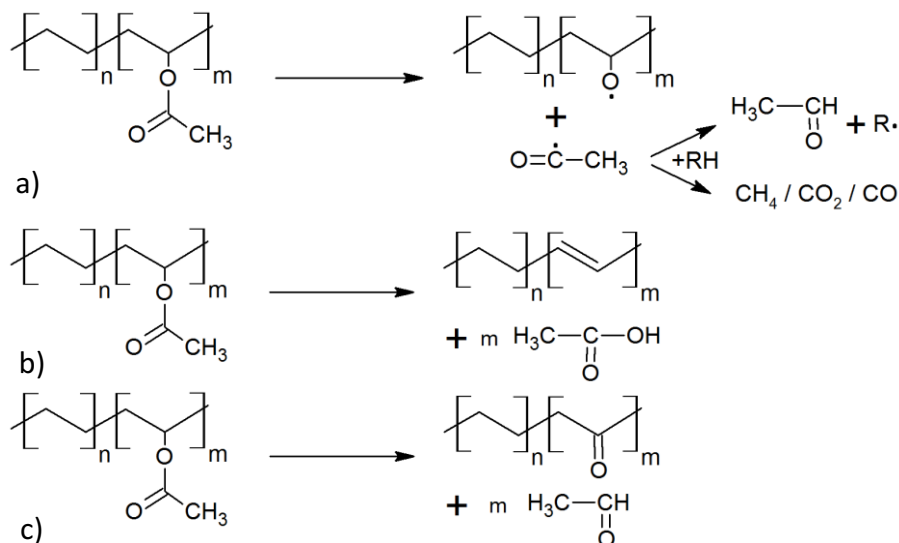


Abbildung 11: Degradationsmechanismen von EVA, nach [120].

Es wird allgemein angenommen, dass durch den Herstellungsprozess von PE bereits Carbonyle oder ungesättigte Bindungen in der Hauptkette sowie Hydroperoxide als Verunreinigungen vorhanden sein können [129]. Durch Photoalterung von PE können wiederum Carbonyle verschiedener Struktur entstehen (γ -Lactone, Ester, Aldehyde, Ketone und Carboxylsäure) [130] sowie Hydroperoxide [131]. Weiterhin wird auch in PE die Entstehung ungesättigter Bindungen an Kettenenden sowie in der Hauptkette beobachtet [118, 121, 132–134].

Die Raten der Bildung von Degradationsprodukten hängen von den Alterungsbedingungen, den Additiven sowie der Morphologie ab, wobei zu bemerken ist, dass sich diese Faktoren während der Alterung ändern können. Eine detailliertere Betrachtung erfolgt auch in Kapitel 7.

2.3.4 Vergilbung und Lumineszenz von Ethylene-Vinyl-Acetate in PV-Modulen

2.3.4.1 Phänomenologische Betrachtung

Die umfangreichsten Untersuchungen zur Lumineszenz des EVA-Einbettungsmaterials von PV-Modulen erfolgten in den 1990er Jahren. Diese standen im Zusammenhang mit der Optimierung der EVA-Formulierungen und der Reduzierung der Vergilbung. Es ist daher zweckmäßig, für die einleitende Darstellung der Literatur zur Lumineszenz von EVA in PV-Modulen an dieser Stelle den Zusammenhang zur Vergilbung prinzipiell miteinzubeziehen, obwohl die Vergilbung ein Phänomen ist, das in PV-Modulen erst nach langer Zeit auftritt, wohingegen Lumineszenz bereits sehr früh beobachtet werden kann.

Photovoltaikmodule zeigen nach längerer Zeit der Freibewitterung eine Vergilbung des Einbettungsmaterials, s. auch Übersichtsliteratur [35, 135]. Die Vergilbung stellte insbesondere bei früheren PV-Modulfeldern in den 1980 bis 1990er Jahren ein erhebliches Problem dar, bekannt als „browning crisis“ [120]. Untersuchungen insbesondere der Module eines Solarfeldes nahe Carissa Plains¹, USA, wurden in den 1990er Jahren von Pern et al. mit Fokus auf dieses Vergilbungsverhalten begonnen. Dieses Modulfeld verzeichnete einen Leistungsverlust von 42 % innerhalb von nur vier Jahren (1986-1990). Insbesondere von Pern wurde ein Zusammenhang mit der Vergilbung des EVA-Einbettmaterials diskutiert [136].

Pern, Czanderna und Glick [137–139] setzten Anfang der 1990er Jahre erstmals auch Lumineszenz zur Charakterisierung von EVA-Einbettungsmaterialien ein. Drei Absorptionsbanden um 220-250 nm, 270-300 nm sowie eine breite Schulter um 330-360 nm wurden in ungealtertem und gelb-braunem EVA beobachtet. Mit zunehmender Verfärbung der EVA-Folien nahm die Absorption um 220-250 nm ab, die Absorptionsbanden um 270-300 nm und 330-360 nm nahmen zu. Die Anregung mit 350 nm produzierte in vergilbten EVA-Folien, die aus freibewitterten PV-Modulen entnommen worden waren, eine breite Lumineszenzemission im sichtbaren Spektralbereich. Es deutete sich ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Vergilbung und der Lumineszenz an. Mit zunehmender Gelbfärbung war eine Zunahme der Intensität und mit zunehmender Braunfärbung eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 530 nm auf 650 nm zu beobachten [136].

Die starke Vergilbung verschiedener EVA-Typen der 1980-90er Jahre wurde auf den Einsatz des Vernetzungsmittels für SC-EVA, Lupersol 101², und Wechselwirkungen mit Additiven zurückgeführt [92, 137, 140, 141]: Im Gegensatz zum Vernetzungsmittel TBEC³ für FC-EVA vergilbt EVA, das mit Lupersol 101 im SC-Verfahren hergestellt wurde deutlich schneller. Für EVA in Glas/EVA/Glas Testlaminaten, die mit TBEC im FC-Verfahren hergestellt wurde, konnte in Kombination mit UV absorbierendem Cer-Glas nach über 21 Wochen einer UV-Alterung (Xe-Lampe, 95°C) kaum Vergilbung beobachtet werden [140]. Synchrone Fluoreszenzscans mit 50 nm Wellenlängenabstand zwischen Anregung und Emission zeigen im gesamten untersuchten Bereich der Anregungswellenlängen vom 250-450 nm ein größeres Signal in vernetztem SC-EVA, als in FC-EVA [137]. Pern [141] untersuchte die Lumineszenz von SC- und FC-EVA in Glas/EVA/Glas Laminaten bei beschleunigter UV-Alterung: Die Anregung mit 350 nm führte zu einer Zunahme der Lumineszenz im Spektralbereich um 500-550 nm mit der Dauer der Alterung. Die Lumineszenz um 420 nm nahm zunächst ebenfalls zu, allerdings gefolgt von einer deutlichen Abnahme zum Ende der Alterung. Dieses Verhalten wurde einer initialen Reduzierung von Lumineszenz-*quenching* durch den Verbrauch des UV-Stabilisators, gefolgt von einer

¹ Als Erklärung für die besonders starke Degradation an diesem Standort ist zu bemerken, dass für dieses Solarfeld die einfallende Strahlung durch Spiegel um ca. den Faktor 2 erhöht wurde und so die Belastung der PV-Module deutlich höher als bei normaler Aufstellung ausfiel.

² 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane

³ Tert-butylperoxy-2-ethylhexylcarbonate

Abnahme initial vorhandener Chromophore, zuschreiben. Eine Korrelation zwischen der Vergilbung, beschreiben durch den Yellowness-Index (YI) und dem Intensitätsverhältnis der Lumineszenzintensität bei verschiedenen, heuristisch gewählten Wellenlängen (500 nm und 550 nm zu 420 nm) wurde für das FC-EVA gefunden, eine Anwendung auf das SC-EVA zeigte aber nur eine qualitative Übereinstimmung. Klemchuk et al. stellten fest, dass besonders EVA mit der Kombination von Lupersol 101 und dem UV-Stabilisator Cyasorb 531 eine intensive Vergilbung zeigte. EVA, das nur eine der beiden Komponenten enthielt zeigte demgegenüber nur eine leichte Vergilbung [92].

2.3.4.2 Inhomogenität der Vergilbung

PV-Module zeigen nach langer⁴ Freibewitterung Vergilbungserscheinungen. Die Gelb- oder Braunfärbung wird typischerweise nach 10 bis 15 Jahren Expositionsdauer deutlich sichtbar. Dabei werden auffällige, inhomogene Muster beobachtet, s. Beispielfoto in Abbildung 12. Mittels orts aufgelöster Leistungsmessung (LBIC) zeigte Pern für Minimodule, dass eine Korrelation zwischen der vergilbten Fläche und einer um 10-20 % reduzierten Effizienz der Solarzelle in diesem Bereich besteht, die auf die reduzierte Transmission des Einbettungsmaterials zurückgeführt wurde [142].

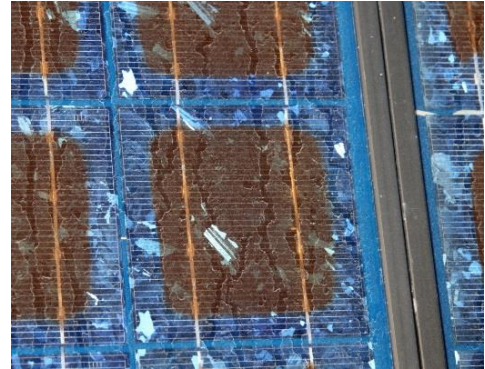


Abbildung 12: Das Foto zeigt einen Ausschnitt von gealterten Modulen, die in Sede Boker (Israel) exponiert waren. Starke Vergilbung des Einbettungsmaterials über der Mitte der Zelle sowie ein klarer Randbereich sind zu sehen.

In einer Untersuchung an EVA-Proben, die an verschiedenen Stellen auf einer vergilbten Zelle entnommen wurden, konnte beobachtet werden, dass in den klaren Randbereichen weniger Lumineszenz als in den stark vergilbten Bereichen auftritt [136]. Von King et al. wurde 2000 zur fotografischen Herausstellung des Vergilbungsmusters ein Modul nach 10 Jahren Freibewitterung mit 375 nm Licht beleuchtet und ein Foto durch einen UV-Filter aufgenommen. Das Muster zeigte eine Übereinstimmung mit dem Vergilbungsmuster [70].

2.3.4.3 Betrachtung der Literatur zu Ursachen der alterungsinduzierten Lumineszenz von Ethylene-Vinyl-Acetate

Zur Erklärung der Vergilbung und der auftretenden Lumineszenz wurde von Czanderna, Pern und Glick [136, 137, 139] vorgeschlagen, dass ähnliche Mechanismen wie bei der Degradation von PVC [143, 144] auftreten. Das Auftreten von konjugierten Doppelbindungen (Polyenen) mit geeigneten Konjugationslängen, möglicherweise konjugiert mit Carbonylen, wird für die Vergilbung sowie die Lumineszenz verantwortlich gemacht: Polyene mit Konjugationslängen (n_k) bis zu 3 Doppelbindungen verursachten keine Verfärbung im sichtbaren Spektralbereich. Längere Polyene ($n_k \leq 6$) wurden für die leichte Gelbfärbung, bzw. dunkle Braunfärbung ($n_k \approx 6-13$), von gealtertem EVA sowie die Lumineszenz verantwortlich gemacht [137]. Das Auftreten transparenter Randbereiche wurde analog zu Oxidationsreaktionen in PVC [145] auf eine photooxidative Reduzierung der Konjugationslänge zurückgeführt: Sauerstoff kann durch die permeable Rückseitenfolie eindringen, sodass es im Randbereich zu Oxidationsreaktionen kommen kann [35, 137]. Diese molekularen Mechanismen für die Absorption und Lumineszenz verantwortlich zu machen, stellte zwar zunächst ein relativ konsistentes Modell dar, jedoch gibt es Kontroversen bezüglich der fundamentalen Ursache der Lumineszenz, die sich bis in die aktuelle Literatur erstrecken und nicht abschließend geklärt sind.

⁴ Die, im Folgenden in diesem Kontext verwendete, Eigenschaft *lange Freibewitterung* bezieht sich auf die Tatsache, dass der Zeitraum der Exposition lange genug ist, um deutliche Alterungserscheinungen wie starke Vergilbung hervorzurufen. Je nach Klimabedingungen und Modul kann dieser Zeitraum variieren.

Klemchuk et al. [92] untersuchten 1997 das Vergilbungsverhalten von EVA und argumentieren gegen Polyene als wesentliche Ursache der Vergilbung von gealtertem EVA. Die Behandlung von braunvergilbtem EVA mit Peressigsäure und anderen Chemikalien, die die in PVC gebildeten Polyene zerstören, zeigte keine derartige Wirkung auf EVA. Mittels resonanter Ramans-Spektroskopie konnten keine Hinweise auf Polyene gefunden werden. Basierend auf einer Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) Untersuchung von EVA, bei der unter bestimmten experimentellen Bedingungen keine VAc-Triaden oder Pentaden detektiert werden konnten, wurde geschlossen, dass keine längeren konjugierten Systeme in gealtertem EVA entstehen können.⁵ Die Untersuchung der Vergilbung bei Photoalterung von EVA mit verschiedenen, selbst zusammengestellten Additivkombinationen in Glas/EVA/Glas Laminaten führt die Autoren [92] zu dem Schluss, dass die Verfärbung durch Abbauprodukte einer Wechselwirkung des Vernetzungsmittels und des UV-Stabilisators hervorgerufen werden könnte. So wurde im EVA mit allen Additiven eine deutliche Verfärbung beobachtet, EVA ohne Additive und EVA mit jeweils nur dem Vernetzungsmittel oder dem UV-Stabilisator zeigte nur eine geringe Verfärbung.

Allen et al. [124] untersuchten 2001 die thermische Alterung von EVA Filmen. Auch in diesen Untersuchungen konnte kein Ausbleichen von braun vergilbtem EVA bei Behandlung mit Peressigsäure festgestellt werden. Ebenso wenig wurden UV-Absorptionsbanden, die auf Polyene hindeuten, in gealtertem EVA nachgewiesen, wohingegen diese in gealtertem PVC unter ansonsten gleichen Bedingungen deutlich beobachtbar waren. Anregungsbanden der Lumineszenz in ungealtertem EVA wurden bei 237 nm und 283 nm beobachtet. In 180°C thermisch gealtertem EVA traten nach 1 h und 2 h Alterungsdauer Anregungsbanden um 300 nm und 340 nm auf (Emission bei 388 nm beobachtet). Ein Emissionspeak bei 432 nm wurde längeren polykonjugierten Systemen, verbunden mit Carbonylen, zugeordnet. Im Gegensatz zu ungealterten Polyolefinen, die eine Phosphoreszenz im Wellenlängenbereich von 400-600 nm zeigen, die α,β -ungesättigten Carbonylen zugeordnet wird [148–150], konnte in gealtertem EVA keine Phosphoreszenz beobachtet werden. Von Jacques und Poller [151] wurde beobachtet, dass die initiale Fluoreszenz von PE nach Oxidation durch ein starkes Signal mit Anregungsmaximum 390 und Emissionsmaximum 460 nm ersetzt wird. Als Ursache wurde die Bildung von Polyenen vermutet, „which may, or may not, be conjugated to a carbonyl group“ [151]. Allen et al. führen aus, dass im Gegensatz zur Alterung von PVC, die Länge der Polyene die in EVA entstehen können begrenzt ist: „However, unlike studies on PVC the emission spectra from degraded EVA are limited in conjugation length and tend to be consistent with the formation of specific degraded units, possibly polyunsaturated carbonyl species of a limited length confined to the EVA blocks.“ [124].

Rodríguez-Vázquez und Allen et al. [152] untersuchten 2006 die thermische Alterung von EVA, LDPE und PVAc. In ungealtertem PVAc konnte keine Lumineszenz beobachtet werden. EVA zeigte ein Maximum des Anregungsspektrums (Emission bei 320 nm) um 275 nm, LDPE zeigte ein Maximum um 225 (Emission bei 335 nm) sowie eine Schulter um 275 nm. Diese Lumineszenz wurde auf Basis vorheriger Arbeiten von Allen et al. (s.o. und [153, 154]) α,β -ungesättigten Carbonylen zugeordnet. Infolge thermischer Alterung bei 120°C in Luft zeigten alle Materialien nach 200 h (EVA und LDPE) und 450 h (PVAc) sehr ähnliche Anregungs- und Emissionsspektren mit einem breiten Anregungsmaximum um 390 nm und einem breiten Emissionsmaximum um 455 nm. Die kurzwellige Emission um 320 nm von EVA verschwand bei thermischer Alterung, die langwellige um 455 nm nahm mit der Alterungsdauer zu. Der Carbonylindex nahm mit der Alterung ebenfalls zu, allerdings war eine starke

⁵ Vermutlich handelt es sich bei dieser Interpretation allerdings um einen Irrtum. Die in [92] angeführte Arbeit von Sung und Noggle [146] widerspricht nicht der allgemein akzeptierten Annahme, dass EVA ein statistisches Copolymer ist, der zufolge geringe Mengen VAc-Triaden (und Pentaden) auftreten können. NMR Untersuchungen von Randall (1977) [147] zeigen derartige Triaden. Die statistische Natur der Verteilung der PE- und VAc-Segmente wird in späteren NMR-Untersuchen von Bugada und Rudin (1992) [109] bestätigt.

Zunahme der langwelligen Lumineszenz bereits ab ca. 50 h Alterung zu beobachten, der Carbonylindex folgte dieser Entwicklung erst ab ca. 150 h Alterung. Das Verschwinden der kurzwelligen Lumineszenz wurde dem Abbau der α,β -ungesättigten Carbonyle zugeordnet. Es wurde angenommen, dass die auftretende längerwellige Emission durch neue fluoreszierende Spezies verursacht wird. Aufgrund der Ähnlichkeit der Lumineszenz der gealterten Materialien zu 2,4-Pentadienone wurden di- oder tri-Carbonyle als mögliche Ursache vorgeschlagen.

Insgesamt kann aus der Literatur übereinstimmend abgeleitet werden, dass Carbonyle bestimmter Struktur Chromophore darstellen, die für die Lumineszenz verschiedener ungealterter Polymere verantwortlich gemacht werden. In ungealterten Polymeren tritt eine Phosphoreszenz dieser Carbonyle im Bereich um 400-600 nm auf, in gealterten Materialien nimmt diese Phosphoreszenz jedoch mit der Alterung ab, bzw. konnte nicht beobachtet werden. Die bei Alterung auftretende Lumineszenz wird daher mit dem Auftreten anderer Strukturen verbunden. Die Bildung von Doppelbindungen in der Hauptkette ist bei EVA ein anerkannter Degradationsmechanismus, die Bildung kürzerer konjugierter Systeme unter verschiedenen Alterungsbedingungen ist wahrscheinlich. Es wird angezweifelt, dass die Konjugationslängen ausreichend sind um als monomolekulare Ursache der beobachteten Lumineszenz in Frage zu kommen. Kürzere Polyene, möglicherweise verbunden mit Carbonylen, sowie di- und tri-Carbonyle zeigen Lumineszenz in ähnlichen Spektralbereichen, wie gealterte Polymere und treten korreliert zur Lumineszenz auf, sodass angenommen wird, dass das Auftreten dieser Strukturen ursächlich für die Lumineszenz ist.

2.4 Voruntersuchungen an Testlaminaten

Während der Fokus der Lumineszenzuntersuchungen der 1990er Jahre auf der Optimierung der EVA-Formulierung lag, insbesondere um eine Reduzierung der Vergilbung zu erreichen, wird im Rahmen dieser Arbeit die Frage gestellt, ob und inwieweit Lumineszenzuntersuchungen geeignet sind, um die Degradation des Einbettungsmaterials in PV-Modulen frühzeitig und zerstörungsfrei zu charakterisieren. In den Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass die Entwicklung der Lumineszenz bereits frühzeitig mit der Dauer beschleunigter Alterung korreliert. Die Ergebnisse dieser ersten Messungen werden an dieser Stelle kurz zusammengefasst, da sie Ausgangspunkt für die 2D-Lumineszenzuntersuchung im Rahmen dieser Arbeit sind.

2.4.1 Proben und Experimente

Erste Lumineszenzuntersuchungen von Testmodulen haben gezeigt, dass die Lumineszenz bei Anregung mit 370 nm in PV-Modulen ein optimales Verhältnis von Lumineszenz und Streulicht zeigt [21]. In Voruntersuchungen zur Charakterisierung der Alterung des Einbettungsmaterials in PV-Modulen mittels Lumineszenz wurde im Rahmen der Diplomarbeit von S. Jungwirth eine umfangreiche Charakterisierung verschiedener üblicher Materialkombinationen durchgeführt [21, 155, 156]. Hierfür wurden kleine Testlamine im Format ca. 11 x 11 cm² hergestellt. Es wurden die industriell gebräuchlichen FC- und UFC-EVA-Einbettungsmaterialien in Kombination mit den permeablen TPT- und impermeablen TAP-Rückseitenfolien untersucht. Die Proben wurden sowohl DH (85°C/85 % rel. Feuchte) als auch UV⁶ gealtert. Für die DH-Alterungsuntersuchungen wurden Lamine mit verschalteten Zellen verwendet, wie in Abbildung 13 abgebildet, sowie Lamine mit unverschalteten Zellstücken wie Abbildung 14 abgebildet. Die Auswirkungen von UV-Alterung wurde nur an Laminen unverschalteten Zellstücken untersucht.



Abbildung 13: Gealtertes Minimodul mit TAP Rückseitenfolie und verschalteter Zelle.

Die Lumineszenz wurde an verschiedenen Stellen auf den Proben gemessen und die Spektren wurden gemittelt. Messungen wurden sowohl im Bereich der Zellen als auch neben den Zellen, im Bereich der Rückseitenfolie, durchgeführt. Bei Lumineszenzuntersuchungen im Bereich der Rückseitenfolie ist zu beachten, dass die Rückseitenfolie selbst einen Signalbeitrag liefert der sich durch Alterung ändert.

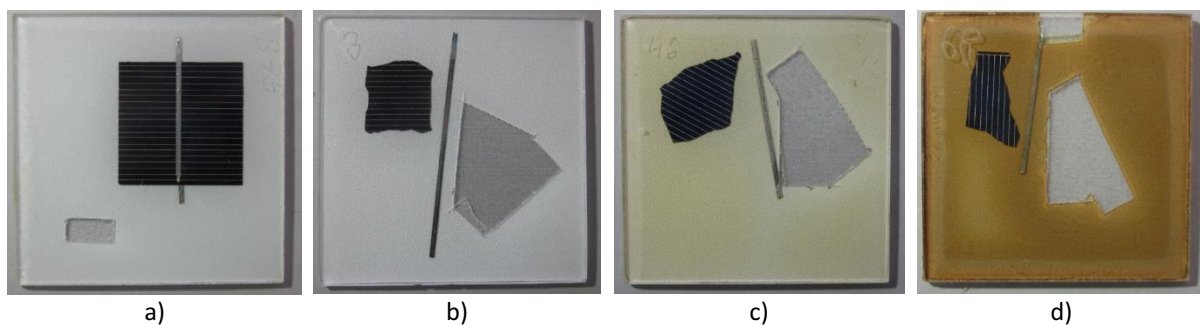


Abbildung 14: Kleine Minimodule mit TPT Rückseitenfolie, unverschalteten Zellstücken und Leiterbändchen. Diese Proben wurden für Alterungsreihen in Voruntersuchungen verwendet. Die Proben c) und d) sind bereits deutlich vergilbt.

Im Bereich der Rückseitenfolie ist es daher schwierig, die Lumineszenz des Einbettungsmaterials von der Lumineszenz der Rückseitenfolie zu unterscheiden. Bei kommerziellen Modulen ist die

⁶ Die UV-Alterung wurde mit einer Halogenmetall dampflampe am Fraunhofer ISE durchgeführt.

Modulfläche größtenteils durch die Zellen bedeckt, daher wird auf die Lumineszenz im Bereich der Rückseitenfolien in dieser Arbeit nicht eingegangen.

2.4.2 Lumineszenz bei homogener damp-heat und UV-Alterung von Testlaminaten

Die Lumineszenzspektren der Testlamine unter DH-Alterung sind in Abbildung 15 dargestellt. Die Emission liegt im Bereich von ca. 400 nm bis 600 nm, mit einem Emissionsmaximum im Bereich um 480 nm. Da ein 405 nm Katenfilter eingesetzt wurde, ist der Spektralbereich unterhalb von 400 nm durch das Filter abgeschnitten. Es ist zu beobachten, dass die Lumineszenzintensität mit der Alterungsdauer zunimmt. Die in Abbildung 15 a) gezeigten Spektren eines Moduls mit TPT-Rückseitenfolie und FC-EVA sind repräsentativ für die verschiedenen untersuchten Materialkombinationen aus TAP- und TPT-Rückseitenfolien, die FC- und UFC-EVA Varianten und verschaltete sowie unverschaltet eingebettete Zellen [155]. Unterschiede konnten in der Entwicklung der Lumineszenzintensität zwischen den Testlaminaten mit verschalteten und unverschalteten Zellen beobachtet werden. Die Testlamine mit verschalteten Zellen zeigen für ca. 1000 h DH Alterung eine annähernd lineare Zunahme der Lumineszenzintensität. Ab 1000 h nimmt die Lumineszenzintensität deutlich weniger stark zu. Die Testlamine mit unverschalteten Zellstücken zeigten im Gegensatz dazu bis 4000 h Dauer der DH Alterung eine lineare Zunahme der Lumineszenzintensität [155].

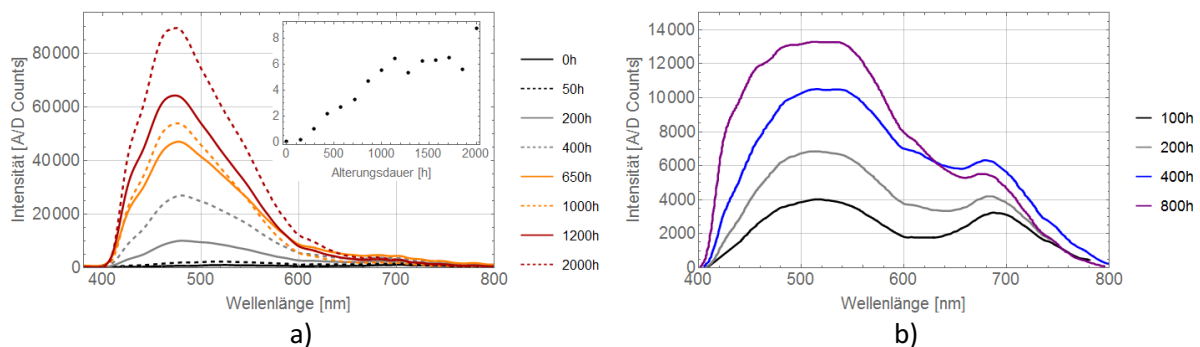


Abbildung 15: a) Lumineszenzspektren eines Minimoduls mit TPT-Rückseite zu verschiedenen Zeiten einer DH-Alterung. Im Inset ist die Lumineszenzintensität bei 480 nm über der Alterungsdauer gezeigt. b) Lumineszenzspektren von Minimodulen mit TAP-Rückseite nach verschiedener Dauer einer UV-Alterung. Daten aus [155]. Die Intensitäts-Skalen a) und b) sind nicht quantitativ vergleichbar.

Die Spektralform der Lumineszenz UV gealterter Proben weicht gegenüber der DH gealterter Proben deutlich ab, s. Abbildung 15 b). Die Spektren zeigen gegenüber den DH gealterten Proben eine deutlich breitere Emission im Spektralbereich von ca. 400 nm bis über 600 nm sowie eine Emission um 680 nm. Diese qualitative Änderung der Spektralform gegenüber den DH gealterten Proben wird bei allen untersuchten Materialkombinationen beobachtet. Die Lumineszenzintensität der gealterten TAP-Probe nimmt mit der Alterungsdauer zu, das Verhalten bei den TPT-Proben ist jedoch uneinheitlicher [155]. Die 2D-Lumineszenzuntersuchungen an kommerziellen Modulen, die im Folgenden betrachtet werden, werden deutlich machen, dass die Größe der Zellbruchstücke (s. Abbildung 14) sowie die genaue Position des Messpunktes auf der Probe bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen.

3 Entwicklung von Methoden zur 2D-Lumineszenzuntersuchung von EVA in PV-Modulen

3.1 Einleitung

Für die Untersuchung von kommerziellen PV-Modulen wurden grundlegende Methoden für die Messung und Auswertung von orts- und spektralaufgelöster Lumineszenz entwickelt. Hierzu zählen der Aufbau eines Labormessplatzes sowie die Erstellung von Software zur Darstellung und Auswertung der Daten. Um Lumineszenzuntersuchungen an fest installierten Modulen an Freibewitterungsstandorten zu ermöglichen, wurde weiterhin ein Feldmessgerät entwickelt. Diese portable Version des Laboraufbaus ermöglicht regelmäßige Messungen an Freibewitterungsstandorten ohne Demontage der Module.

3.2 Messplatz zur ortsaufgelösten Detektion der Lumineszenz von Photovoltaikmodulen

3.2.1 Anforderungen und Konzept

Die im Projekt „Zuverlässigkeit von PV-Modulen“ (PVZ) von der Industrie zu Verfügung gestellten kommerziellen Module weisen einen Industrie-typischen Aufbau von gerahmten Laminaten mit Abmessungen bis zu 2 x 1 Meter auf. Insgesamt galt es, eine große Probenzahl zu untersuchen, weshalb der Aufwand für die Vermessung einzelner Module möglichst gering zu halten ist. Daher musste die Messung weitgehend automatisiert ablaufen können. Die Detektion der Lumineszenz erfolgt aufbauend auf der in Voruntersuchungen eingesetzten Methodik [21, 155].

Der Labormessplatz wird von einem PC zentral gesteuert, s. Abbildung 16. Die Software koordiniert die Steuerung des XYZ-Positioniersystems und die Datenerfassung. Für die Messungen an den Modulen aus PVZ wurde das bereits in Voruntersuchungen verwendete Spektrometer (Avantes AvaSpec-2048x14-USB2, Gitteroption: VA, Spalt 500 μm , 300-1100 nm, s. [157]) genutzt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde es durch ein anderes Spektrometer von Hamamatsu (Hamamatsu TM-VIS/NIR C10083CA, 320-1000 nm, Spalt 70 μm , s. [158]) ersetzt, das bessere technische Eigenschaften aufweist. Daher kann die Lumineszenz wahlweise mit einem dieser Spektrometer aufgenommen werden.

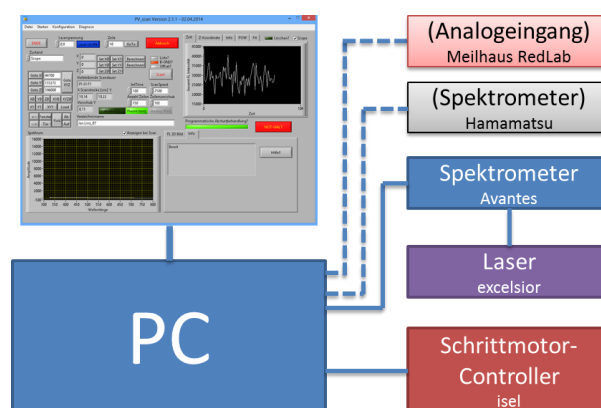


Abbildung 16: Schema der Verschaltung der Komponenten des Modulmessplatzes.

Als Softwareplattform zur Gerätesteuerung und Datenerfassung wurde LabVIEW von National Instruments gewählt. Die grafische Programmierumgebung LabVIEW kann heutzutage als weit verbreitete und gut nachvollziehbare Lösung zur Programmierung und Gerätesteuerung betrachtet werden. Neuen Nutzern wird es durch die grafische Programmierumgebung sowie das

Datenflussprinzip relativ leicht gemacht zu verstehen, wie das Programm arbeitet. So können zukünftige Nutzer Veränderungen am Programm leicht vornehmen.

3.2.2 Aufbau und Entwicklung eines Labormessplatzes

3.2.2.1 Positioniersystem

Die Größe der kommerziellen PV-Module von bis zu 2 x 1 Meter stellt entsprechende Anforderungen an die Länge der Verfahrwege des Positioniersystems. Prinzipiell besteht bei Scanverfahren die Möglichkeit entweder die Probe oder die Messoptik zu bewegen. Aufgrund der mechanischen Stabilität und der räumlichen Gegebenheiten wurde eine Hybridlösung gewählt. Eine lineare Achse (Zahnriemenvorschub LEZ 1), bewegt den Messkopf lateral (entlang der kurzen Seite, als X-Richtung definiert) über das Modul. Ein auf Schienen beweglicher Probenwagen trägt das PV-Modul und bewegt dieses orthogonal hierzu (Y-Richtung). Der Messkopf verfügt über eine vertikale Achse (OWIS) zur Justage des Abstandes der Optik vom Modul (Z-Richtung). Gesteuert wird das Positioniersystem von einem Schrittmotorcontroller (Isel Germany Step-Controller IMC-P1-2). Das Spektrometer befindet sich auf einer Brücke neben der horizontalen Achse und ist mit einer optischen Faser mit dem Messkopf verbunden. Zur Kalibrierung des Positioniersystems wurden alle Achsen verfahren und die Position per Maßband bestimmt. Das Positioniersystem weist eine Positioniergenauigkeit des Probenwagens in X-Richtung von 0,3 mm und in lateraler und Z-Richtung besser als 0,2 mm auf. Positionierfehler werden daher als vernachlässigbar angesehen.

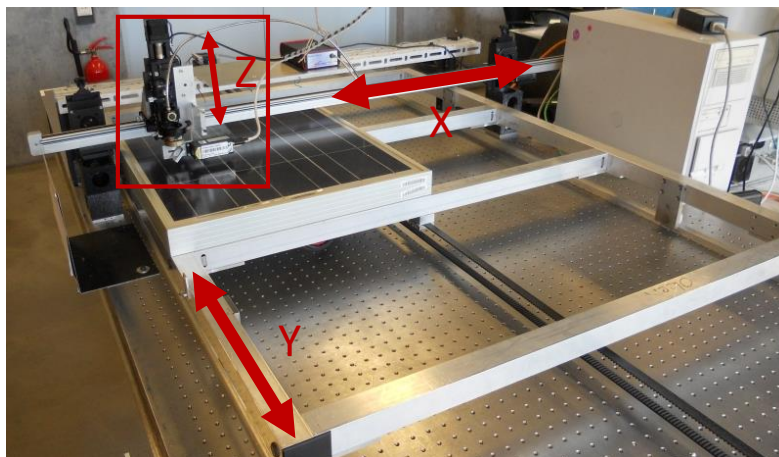


Abbildung 17: Foto des Labormessplatzes, der Probenwagen kann Module bis zu 2 m x 1 m bewegen. Die Bewegungsrichtungen sind durch Pfeile angedeutet, der Messkopf wurde eingerahmt.

3.2.2.2 Optischer Aufbau

In den Voruntersuchungen wurde ein klassischer L-Aufbau mit schräg stehender Probe verwendet. Bei diesen Messungen musste in jedem Messpunkt die Position der Probe justiert werden. Experimente mit einer solchen Optik führten bei der Messung großer PV-Module zu systematischen Intensitätsveränderungen durch eine Wölbung bzw. ein „Durchhängen“ der Oberfläche: Wenn sich der Abstand der Optik zur Moduloberfläche ändert verlässt die EVA-Schicht die Fokusebene. Zusätzlich trifft der Anregungslaser neben den Fokuspunkt auf die Probe. Die Intensitätsänderung durch diesen Effekt ist bei kommerziell üblichen Modulgrößen nicht vernachlässigbar.

In Abbildung 18 ist der im oben gezeigten Messplatz (Abbildung 17) verwendete optische Aufbau schematisch dargestellt. Ein Anregungslaser (Spectra-Physics Excelsior 375-16, 375 nm, max. 16 mW) wird über einen dichroitischen Spiegel in die optische Achse der Detektion eingekoppelt. Da der Anregungslaser nicht fokussiert ist und eine vernachlässigbare Divergenz aufweist, tritt mit der Veränderung des Abstandes der Optik zur Probe keine Intensitätsänderung in der Anregung auf. Der Durchmesser des Anregungsflecks des Lasers liegt bei $1,3 \pm 0,3$ mm (Datenblattangabe, [159]). Der

Messfleck wird mit einer Linse mit nominal 25 mm Brennweite ca. 1:1 auf die optische Faser mit dem Durchmesser 0,6 mm abgebildet, der Abstand Faser-Linse beträgt 42 mm, der Abstand Linse-Probe im Signalmaximum ebenfalls ca. 42 mm. Für diese Geometrie kann eine optische Schichtdicke von ca. 3-4 mm abgeschätzt werden. So wird erreicht, dass eine leichte Veränderung des Abstandes der Probe zur Optik bei großen PV-Modulen eine Intensitätsänderung von weniger als 10 % über der Modulfläche zur Folge hat.

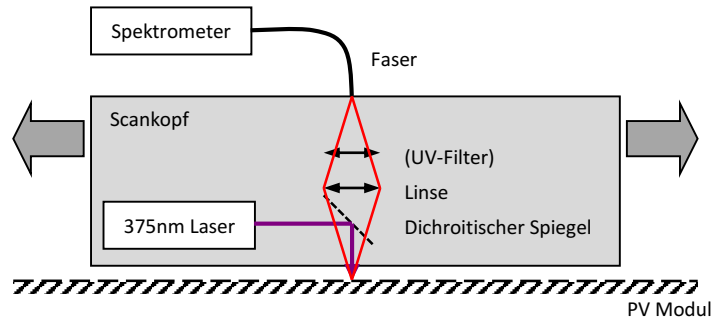


Abbildung 18: Schema des optischen Aufbaus. Der Messkopf (rot eingerahmt in Abbildung 17) kann in der Höhe über der Probe justiert werden und wird bei der Messung lateral über die Probe bewegt. Das Spektrometer ist fest und durch eine optische Faser mit dem Messkopf verbunden.

3.2.2.3 Messverfahren

Die ortsauflöste Messung wird durch zeilenweises Abtasten mit konstanter Geschwindigkeit entlang der X-Achse und zeilenweisem Vorschub in Y-Richtung erreicht (Abbildung 19). Die Aufnahme der Spektren erfolgt kontinuierlich mit festgelegter Integrationszeit, die Ortskoordinate wird über den Aufnahmezeitpunkt des Spektrums ermittelt. So kann erreicht werden, dass die Messdauer geringer als bei einem Rasterverfahren ist, bei dem es zu Zeitverzögerungen durch das Anfahren, Stoppen und eine notwendige Synchronisation mit dem Spektrometer bei jedem Pixel kommen würde. Da sich der Messkopf während der Aufnahme eines Spektrums bewegt, ist der Signalquellbereich der Pixel leicht oval. Die Geschwindigkeit mit der über die Zeile gefahren wird und die Integrationszeit bestimmen die Größe dieses Bereiches. Diese Parameter wurden bei allen Messungen gleich eingestellt. Die Geschwindigkeit wurde auf 6 mm/s und die Integrationszeit auf 100 ms eingestellt. Während der Aufnahme eines Pixels fährt der Messkopf somit eine Strecke von 0,6 mm. Unter Berücksichtigung der Positioniergenauigkeit ergibt sich eine Ortsauflösung von ca. 1 mm. Der Zeilenvorschub wurde, je nach Probengröße und maximal möglicher Messdauer, auf Werte von ca. 1 bis 5 mm eingestellt. Die leicht ovale Verformung der Pixel kann daher im Folgenden vernachlässigt werden.

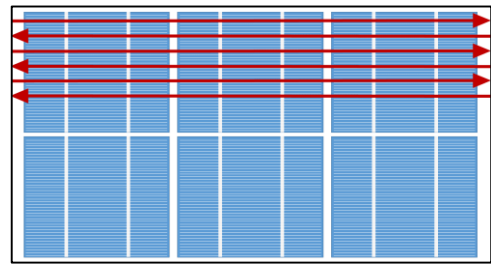


Abbildung 19: Schema des Scanverfahrens.

3.2.2.4 Steuersoftware (LabVIEW)

Für die Steuerung des Messplatzes wurde eine Steuersoftware mit LabVIEW entwickelt. Das Frontpanel sowie die schematische Anordnung der Bedien- und Anzeigeelemente sind in Abbildung 20 dargestellt. Die aktuellen Messwerte werden kontinuierlich, auch während der Messung angezeigt. Die Messparameter werden über ein intuitives Interface festgelegt, auf fehlende Werte und notwendige Bedienschritte weist das Programm in den meisten Fällen selbstständig hin, indem die entsprechenden Bedienelemente orange hinterlegt werden.

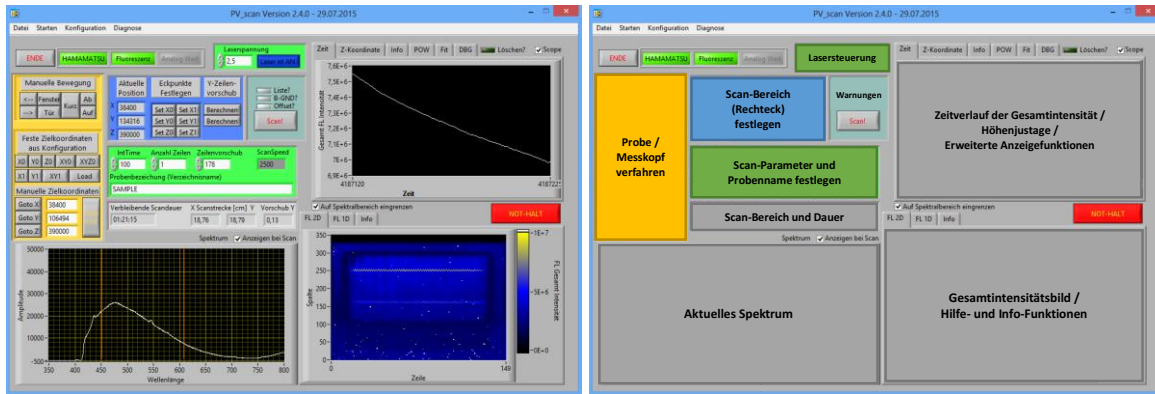


Abbildung 20: Screenshot der Steuersoftware und Schema der Gruppierung der Funktionselemente. Farbig: Bedienelemente, Grau: Anzeigeelemente.

Verschiedene experimentelle Parameter können sowohl manuell als auch automatisiert eingestellt werden. Ein orts- und spektralaufgelöster **Scan** kann nach Definition der Abmessungen der zu untersuchenden Fläche und einiger weiterer Parameter sowohl mit der X- als auch der Y-Achse als kontinuierlich verfahrenener Achse durchgeführt werden. Die Funktion **aktuelles Spektrum aufnehmen** ermöglicht die Speicherung des aktuellen Spektrums im Textdatenformat zur einfachen Weiterverarbeitung. Ein **Kalibrierscan** variiert die Anregungsleistung und scannt einen Scanbereich wiederholt mit verschiedenen Anregungsleistungen. Eine **Zeitreihe (Punkt)** fährt einen Punkt an und nimmt dort für eine bestimmte Zeit kontinuierlich Spektren auf. Die Veränderung der Lumineszenz durch die Messung kann so untersucht werden. Die **Zeitreihe (Scan)** ermöglicht eine orts-, spektral- und zeitaufgelöste Bildgebung. Die Probe wird Pixel für Pixel abgerastert. In jedem Pixel wird eine definierte Anzahl von Spektren über der Zeit aufgenommen (Zeitreihe). Optional kann nur das erste und letzte Spektrum gespeichert werden. Zur **Aufnahme eines Analogwertes** ist eine Schnittstelle vorhanden, die sich zur ortsaufgelösten Aufnahme beliebiger Messparameter eignet, die als Analogger Messwert eingespeist werden⁷. Die **automatisierte Abarbeitung** von Konfigurationsdateien ermöglicht es Messparameter in verschiedenen Konfigurationsdateien zu definieren und diese dann in einer festgelegten Reihenfolge automatisiert abarbeiten zu lassen.

3.2.3 Apparativer Einfluss auf die Messdaten

3.2.3.1.1 Spektrometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Spektrometer verwendet, beide verfügen über einen SMA-905 Glasfaseranschluss sowie eine USB-2 Schnittstelle. Zunächst stand nur das Avantes Spektrometer zur Verfügung. Mit diesem wurden alle kommerziellen Module sowie einige Minimodule untersucht. Die Lumineszenzdaten die in den Kapiteln 4, 5.1 und 6 diskutiert werden, wurden, sofern nicht explizit anders angegeben, mit dem Avantes Spektrometer aufgenommen. Aufgrund technischer Probleme mit diesem Spektrometer wurde im weiteren Verlauf ein Hamamatsu Mini-Spektrometer vom Typ TM-VIS/NIR C10083CA (320 - 1000nm) eingesetzt. Dieses wurde sowohl im mobilen Messgerät, wie auch zur Untersuchung von Minimodulen am Labormessplatz verwendet. Die Lumineszenzdaten, die in den Kapiteln 5.2 und 7 diskutiert werden, wurden, sofern nicht explizit anders angegeben, mit dem Hamamatsu Spektrometer aufgenommen.

⁷ Diese Anwendung eignet sich z.B. zur Leistungsmessung bei ortsaufgelöster Anregung – dies wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter behandelt.

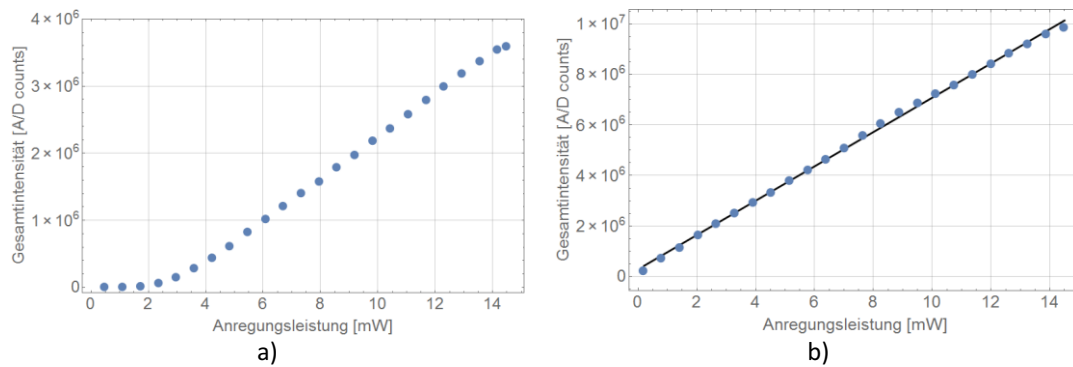


Abbildung 21: Beispiele für die gemessene Gesamtintensität der Lumineszenzspektren, gemittelt über der Mitte einer Zelle eines PV-Moduls⁸, bei Variation der Anregungsleistung a) mit dem Avantes Spektrometer, b) mit dem Hamamatsu Spektrometer.

Bei der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Lichtintensität und der gemessenen Intensität zeigt das Avantes Spektrometer ein schlechtes Schwachlichtverhalten, sowie einen geringen Dynamikbereich. In Abbildung 21 ist die gemessene Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistung für eine EVA Probe dargestellt. Zum Vergleich ist die gleiche Messung mit dem Hamamatsu Spektrometer gezeigt. Während das Hamamatsu Spektrometer eine lineare Abhängigkeit der gemessenen Intensität von der Anregungsleistung zeigt, weist das Avantes Spektrometer eine deutliche Abweichung vom erwarteten proportionalen Zusammenhang auf, so dass eine Korrektur notwendig ist.

3.2.3.1.2 Korrekturfunktion für das Avantes Spektrometer

Als Vorgehensweise für die Linearitätskorrektur wird von Hersteller des Spektrometers vorgeschlagen, eine Lichtquelle mit konstanter Intensität mit verschiedenen Integrationszeiten zu vermessen [160]. Das Signal sollte dann proportional zur Integrationszeit sein. Als Lichtquelle wurde eine LED mit Emissionsmaximum um 605 nm an einer stabilisierten Spannungsquelle mit Vorwiderstand verwendet. Die aufgenommene Intensität im Emissionsmaximum der LED ist in Abbildung 22 a) dargestellt. Um einen Fehler der Integrationszeit des Spektrometers als Ursache auszuschließen, wurde zusätzlich die Intensität einer LED mittels Pulsweitenmodulation linear geändert. Der Verlauf der gemessenen Intensität über der Änderung des Puls-Pause-Verhältnisses gleicht dem bei Veränderung der Integrationszeit.

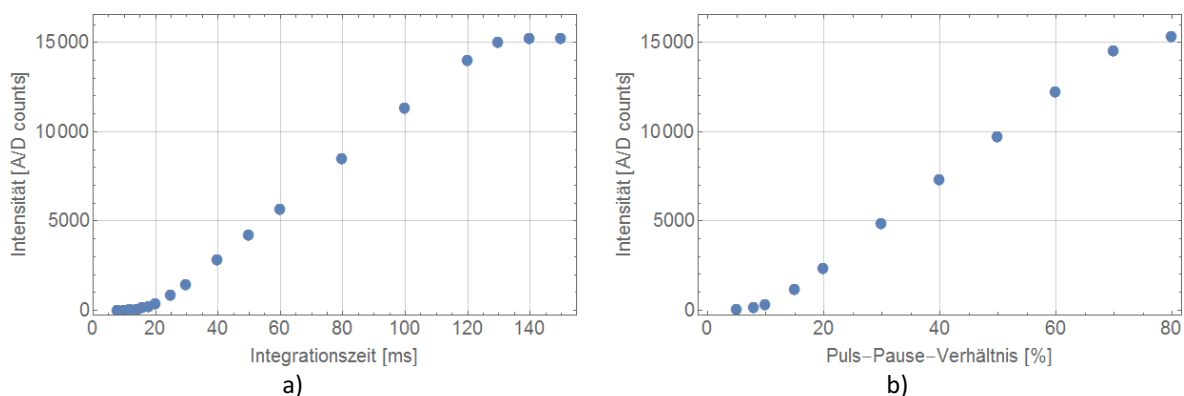


Abbildung 22: Gemessene Intensität einer LED im Emissionsmaximum in AD-Counts bei Variation der a) Integrationszeit und b) der LED-Intensität mittels Pulsweitenmodulation über dem Puls-Pause-Verhältnis.

Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs der gemessenen Intensitäten zur tatsächlichen Lichtintensität sind die gemessenen Spektren in Abhängigkeit von der Intensität systematisch

⁸ Die Messmethode entspricht der zur Ermittlung der äquivalenten Anregungsleistung in Abschnitt 4.3.2 und wird dort detaillierter beschreiben.

verformt. Auch wenn sich die Auswertung der Lumineszenz in dieser Arbeit im Wesentlichen auf relative Änderungen konzentriert, müssen Spektren verschiedener Gesamtintensität korrigiert werden um diese vergleichen zu können. Hierzu wird aus den aufgenommenen Daten (Abbildung 22) eine Korrekturfunktion erstellt. Der variierten Integrationszeit wird eine lineare Skala zugeordnet. Daraus wird ein Zusammenhang abgeleitet, der die gemessene Intensität auf eine linearisierte Intensität abbildet, die Funktion ist in Abbildung 23 dargestellt.

Für diese Korrekturfunktion kann, insbesondere aufgrund des Verhaltens im Bereich unterhalb von 20 % des Maximalsignals, keine einfache analytische Funktion gefunden werden, die den gesamten Parameterbereich beschreibt. Die dargestellte und zur Berechnung von korrigierten Spektren verwendete Funktion ist daher eine mit Mathematica erstellte lineare Interpolationsfunktion der gemessenen Stützstellen ohne analytische Entsprechung. Wie aus der Korrekturfunktion ersichtlich ist, werden kleine Werte und damit das Detektorrauschen überproportional stark verstärkt. Um daraus resultierende Fehler zu vermeiden, wird die Korrektur nur gezielt zur vergleichenden Darstellung von Spektren verschiedener Intensität eingesetzt.

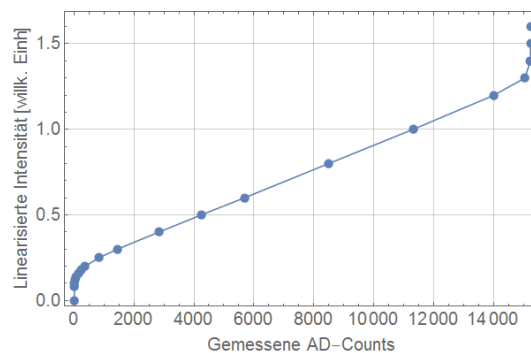


Abbildung 23: Korrekturfunktion zur Abbildung gemessener Werte des Avantes Spektrometers auf eine lineare Skala.

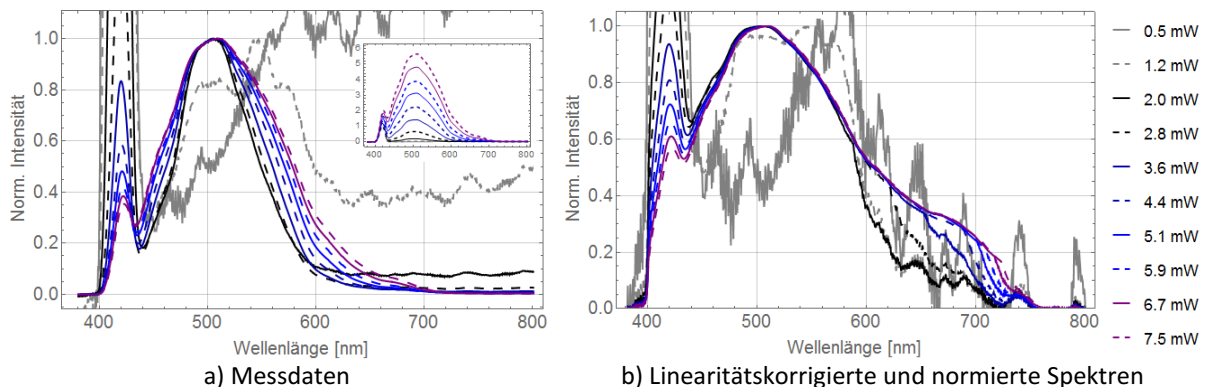


Abbildung 24: Spektren, die mit verschiedenen Anregungsleistungen an derselben Stelle derselben Probe aufgenommen wurden. Die Spektren in a) wurden normiert auf das Maximum um 500 nm, im Inset sind die nicht normierten Spektren dargestellt. Auf jedes Pixel der Spektren in b) wurde die Korrekturfunktion angewendet.

Obwohl von allen Spektren ein zu Beginn einer Messung aufgenommenes Dunkelspektrum subtrahiert wird, ist bei längeren Messungen dennoch eine Drift der Basislinie zu beobachten. Bei Anwendung der Korrekturfunktion würde dies zu starken Verzerrungen führen. Die Problematik wird besonders deutlich in den normierten Spektren in Abbildung 24 a), bei Anregungsleistungen unter 2,0 mW. Deswegen wird zusätzlich ein linearer Untergrund von den Spektren subtrahiert. Dieser Untergrund wird durch anfitten einer Geraden an die Daten in den Spektralbereichen 380-386 nm und 780-800 nm berechnet. Die Spektren nach Anwendung der Korrekturfunktion sind in Abbildung 24 b) dargestellt. Außer im Bereich sehr schwacher Signale kann anhand der Spektren derselben Probe die erwartete

Übereinstimmung der Spektralform durch Anwendung der Korrektur gezeigt werden. Aussagen über die relative Änderung der Spektren sind durch diese Korrektur möglich.

3.2.3.1.3 Abnahme der Lumineszenzintensität während der Messung

Bei kontinuierlicher Messung an einem Punkt eines PV-Moduls wird mit der Zeit eine Abnahme des Lumineszenzsignals beobachtet. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes ist in Abbildung 25 die Veränderung des Maximums der Lumineszenz bei 450 nm in Abhängigkeit von der Dauer der Messung bei verschiedenen Anregungsleistungen dargestellt. Die Tatsache, dass dieser Effekt von der Anregungsleistung abhängig ist, legt die Vermutung nahe, dass durch den UV-Laser Veränderungen in der Probe hervorgerufen werden. Für die in Abbildung 25 dargestellte Probe wurde eine Anregungsleistung von bis zu 7 mW und eine Integrationszeit von 100 ms gewählt. Die Verringerung der Signalintensität des zweiten aufgenommenen Spektrums gegenüber dem ersten liegt selbst bei 7 mW Anregungsleistung bei weniger als 2 %.

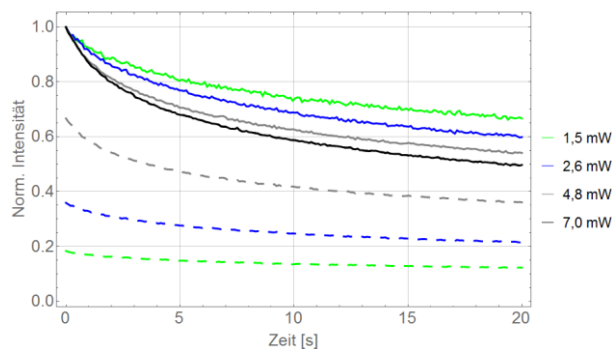


Abbildung 25: Änderung der Lumineszenzintensität in einem Punkt auf einem gealterten Modul bei 450 nm in Abhängigkeit von der Dauer der Messung, bei verschiedenen Anregungsleistungen. Die durchgezogenen Kurven zeigen die relative Änderung der Intensität; diese wurden auf die Intensität zum Zeitpunkt 0 der jeweiligen Anregungsleistung normiert. Alle gestrichelten Kurven wurden auf die Intensität bei 7 mW Anregungsleistung zum Zeitpunkt 0 normiert und zeigen den Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von der Zeit. Es wurden benachbarte Punkte auf einem DH gealterten Minimodul gemessen, so dass jede Kurve an einem vorher unbelichteten Punkt aufgenommen wurde. Für diese Messung wurde das Hamamatsu Spektrometer verwendet.

Bei den orts aufgelösten Messungen wird durch die kontinuierliche Bewegung des Messkopfes die Probe einer geringeren UV-Dosis pro Fläche ausgesetzt, als es bei kontinuierlicher Messung an einem Punkt der Fall ist. Ein beschleunigt UV gealtertes kommerzielles Modul wurde beispielhaft zweimal vollständig mit gleichen Einstellungen gemessen. Die Gesamtintensität der Lumineszenz wurde für beide Messungen über das ganze Modul gemittelt. Bei der zweiten Messung war die gemittelte Gesamtintensität um 0,6 % geringer der bei der ersten Messung. Für die üblichen Messparameter wird daher angenommen, dass der Effekt vernachlässigbar ist. Dieser Effekt wird in Abschnitt 5.2.4 weiter diskutiert.

3.2.3.1.4 Anregungslaser

Zur Anregung wurde ein Spectra-Physics Excelsior 375-16 Diodenlaser verwendet. Dieser hat eine Emissionswellenlänge von 375 nm und eine maximale Leistung von 16 mW, die über einen Analogeingang moduliert werden kann.

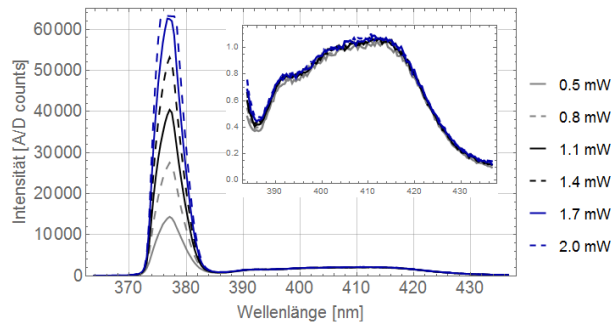


Abbildung 26: Laseremission bei verschiedenen Ausgangsleistungen, die Intensität der Nebenemission im Bereich 390 - 420 nm ist im Inset vergrößert dargestellt und unabhängig von der durch Analogmodulation eingestellten Intensität der Hauptlinie bei 375 nm.

In Abbildung 26 ist gezeigt, dass das Spektrum des Lasers, wenn dieser mit einem Spiegel an der Probenposition reflektiert wird, eine schwache Nebenemission im Bereich von ca. 390 nm bis 420 nm aufweist. Umgebungslicht konnte als Ursache ausgeschlossen werden. Die Tatsache, dass die Intensität dieser Emission von der eingestellten Anregungsleistung unabhängig ist, deutet darauf hin, dass hier keine Lumineszenz oder Streuung im optischen Aufbau oder dem Spiegel als Quelle in Frage kommt.

3.2.3.1.5 Optische Komponenten im Strahlengang

Das Avantes Spektrometer weist aufgrund der internen Spalt/Gitter Konfiguration eine spektrale Auflösung von 20 nm auf [157]. Für die Lumineszenzmessungen wird zur Unterdrückung des Anregungslasers ein 400 nm Langpassfilter (Horiba XF3097 400ALP) verwendet (s. Abbildung 27 a). Im sichtbaren Wellenlängenbereich zeigt die Transmissionsfunktion dieses Filters Maxima und Minima, die in den gemessenen Spektren wiederzufinden sind. Eine Korrektur ist nur zusammen mit der Linearitätskorrektur möglich, wird allerdings nicht angewendet, da sie für die Aussagen dieser Arbeit nicht erforderlich ist. Es muss nur beachtet werden, dass eventuelle, scheinbare Emissionsmaxima, insbesondere bei 452 nm und 486 nm, vom Filtereinfluss stammen können und nicht etwa Lumineszenzbanden zuzuordnen sind.

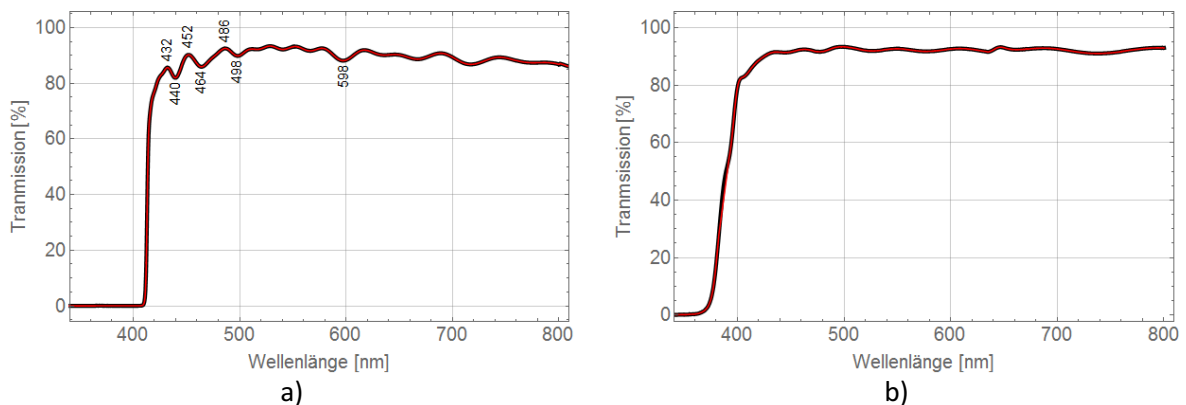


Abbildung 27: a) Transmission des Langpassfilters, der bei allen Messungen mit dem Avantes Spektrometer eingesetzt wurde. Die lokalen Extrema sind an der jeweiligen Stelle mit der zugehörigen Wellenlänge beschriftet. b) Transmission des Dichroiten.

Der ebenfalls im Strahlengang befindliche Dichroit zeigt im Wellenlängenbereich von 430-800 nm eine Transmission von 91-93 % ohne stark ausgeprägte Extrema (s. Abbildung 27 b). Die Produktfunktion der Transmission von Langpassfilter und Dichroit (ohne Abbildung) weicht daher qualitativ nicht von der des Langpassfilters ab. Bei einigen Messungen mit dem Hamamatsu Spektrometer wurde auf den Langpassfilter verzichtet, da das Spektrometer eine ausreichend hohe spektrale Auflösung besitzt, so dass die Streuung des Anregungslichtes nicht zwangsläufig mit dem Spektralbereich der Lumineszenz überlappt. Hierauf wird in Abschnitt 5.2.4 erneut eingegangen.

3.2.4 Einfluss von Komponenten der PV-Module auf die Messdaten

Prinzipiell können in den Lumineszenzspektren der PV-Module Signale auch aus anderen Schichten als dem Einbettungsmaterial auftreten. Eine genaue Charakterisierung jeder Probe ist nicht möglich gewesen, ebenso wenig wie eine technische Eliminierung dieser Signale, z.B. durch konfokale Detektion. Sowohl durch Absorption der EVA-Lumineszenz als auch durch das Auftreten zusätzlicher Lumineszenzen anderer Komponenten kann es prinzipiell zu Artefakten im Lumineszenzsignal kommen. An dieser Stelle wird ein Überblick über Einflüsse auf die Lumineszenzspektren gegeben, die an bestimmten Komponenten eines PV-Moduls beobachtet, bzw. untersucht wurden.

3.2.4.1 Absorption des Frontglas

Cer-haltige und Cer-freie Frontgläser sind hinsichtlich der Absorption grundsätzlich zu unterscheiden. Cer-haltiges Glas wird von der Industrie eingesetzt, um die UV-Belastung des EVA zu reduzieren. Bei 375 nm weist dieses Glas eine Transmission von nur noch ca. 75 % auf, s. Abbildung 28. Die Absorption des Anregungslasers ist bei dieser Wellenlänge bereits ein Kompromiss aus Verlusten durch die Absorption im Frontglas und der optimalen Wellenlänge zur Anregung von EVA.

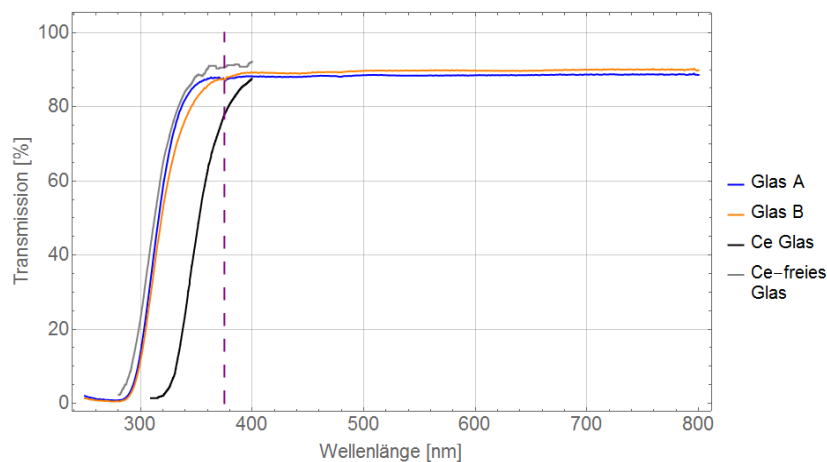


Abbildung 28: Beispielhafte Transmissionskurven von Frontgläsern. Gezeigt sind eigene Messungen von Proben aus dieser Arbeit (Glas A und B). Zum Vergleich wurden Kurven eines Cer-armen und eines Cer-haltigen Frontglases nach Daten aus der Literatur eingefügt [161]. Die Wellenlänge 375 nm ist vertikal gestrichelt angedeutet.

Im sichtbaren Spektralbereich, bei Wellenlängen über ca. 400 nm, s. Abbildung 28, ist die Transmission der untersuchten Frontgläser nicht von der Wellenlänge abhängig. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass der Einfluss der Transmission des Frontglases auf die Lumineszenzspektren vernachlässigt werden kann.

3.2.4.2 Lumineszenz des Frontglas

Bei verschiedenen Frontgläsern konnte eine schwache Lumineszenz bei Anregung mit 375 nm registriert werden. Das Auftreten der Glaslumineszenz wurde nicht weiter untersucht. Glaslumineszenz ist kein spezielles Problem der Photovoltaikindustrie. Das Phänomen tritt allgemein bei vielen Gläsern auf. Als Ursache kommen Fehlstellen durch Fremdatome im Glas in Betracht, die je nach Element Lumineszenz bei unterschiedlichen Wellenlängen zeigen können [162].

Einige Minimodule wurden im Rahmen dieser Arbeit für zerstörende Messungen auseinandergenommen, so dass ein Frontglas ohne die darunterliegenden Komponenten gemessen werden konnte. Für verschiedene Frontgläser sind die Lumineszenzspektren in Abbildung 29 dargestellt. Sowohl im gealterten als auch im ungealterten Zustand kann eine schwache Lumineszenz im gesamten sichtbaren Spektralbereich festgestellt werden. Die Lumineszenz weist ein intensiveres Maximum um 680-700 nm sowie ein weniger intensives um 550 nm auf.

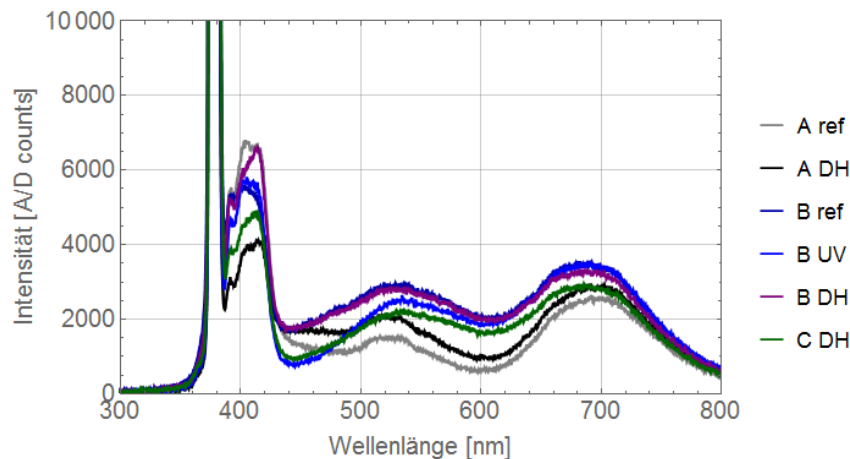


Abbildung 29: Lumineszenz ungealterter und gealterter Frontgläser bei einer Anregungsleistung von 8 mW.

Die Glaslumineszenz führt insbesondere bei ungealterten Modulen zu Unsicherheiten, da die EVA-Lumineszenz ungealterter Module relativ schwach ist. Die beobachtete Glaslumineszenz hängt allerdings nicht von der Alterung ab. Zudem sind keine ortsabhängigen Effekte durch die Glaslumineszenz zu erwarten.

3.2.4.3 Absorptionseigenschaften des Einbettungsmaterial

EVA ohne zusätzliche Additive zur Stabilisation absorbiert im ungealterten Zustand unterhalb von etwa 300 nm. Mit fortdauernder Alterung nimmt die Absorption im Bereich bis ca. 350 nm monoton zu. Im sichtbaren Spektralbereich wird bis 2000 h Wärme-Alterung bei 85°C (H-Alterung) noch keine deutliche Änderung beobachtet, s. Abbildung 30.

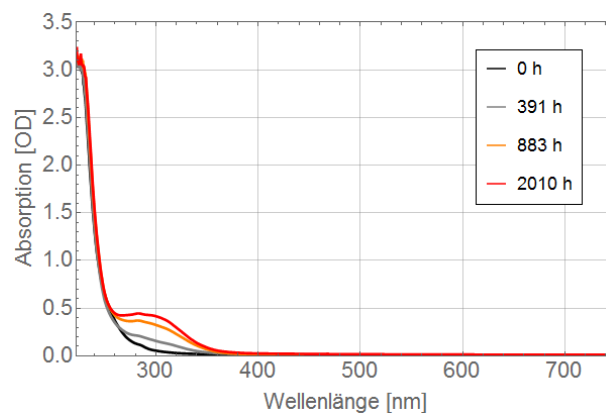


Abbildung 30: Absorption einer bei 85°C Wärme-gealterten EVA-Folie ohne zusätzliche Stabilisatoren, laminiert zwischen Quarzglas. Daten aus [163].

Die in kommerziellen PV-Modulen eingesetzten EVA-Folien enthalten immer stabilisierende Additive. Diese Additive absorbieren im UV-Bereich. In Abbildung 31 ist das Absorptionsspektrum einer EVA-Folie mit den Stabilisatoren Irgafos 168, Cyasorb 531 und Tinuvin 770 gezeigt. Im Absorptionsspektrum ist die charakteristische Absorption eines Benzophenons (Cyasorb 531) zu erkennen. Während der Alterung konkurriert ein Abbau der Additive mit der Zunahme der Absorption, sodass prinzipiell keine einheitliche Aussage über die Veränderung der Absorption im UV möglich ist.

Eine starke Veränderung der Absorption des Anregungslasers in der EVA Schicht würde dazu führen, dass sich die Anregungsleistung in Abhängigkeit von der Tiefe verändert. Bei 375 nm lag die Absorption bei ca. 0,1 OD (ca. 20 %), eine Veränderung durch die H-Alterung lag nach ca. 2000 h bei unter 0,02 OD [163]. Die Frage, inwieweit die Absorption der lumineszierenden Spezies daran beteiligt ist kann zwar nicht beantwortet werden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Veränderung der

Absorption des Anregungslasers in der EVA Schicht zumindest hinsichtlich der Veränderung des Tiefenprofils der Anregungsintensität vernachlässigbar ist.

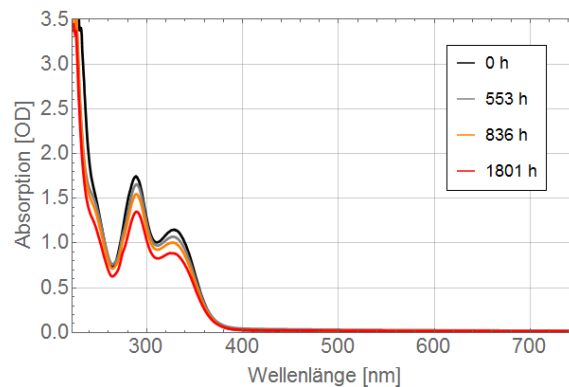


Abbildung 31: a) Absorption einer bei 85°C Wärme-gealterten EVA-Folie mit den Stabilisatoren Irgafos 168, Cyasorb 531 und Tinuvin 770, laminiert zwischen Quarzglas. Daten aus [163].

Im sichtbaren Spektralbereich traten bei Alterungsdauern bis ca. 2000 h keine deutlichen Veränderungen in der Absorption der EVA-Folien mit Additiven auf, weshalb eine Veränderung der Lumineszenzspektren, z.B. durch Reabsorption, vernachlässigt werden kann.

3.2.4.4 Reflektivität der Zelle

Die antireflex-(AR) Beschichtung sowie eine Oberflächentexturierung der Zelle können sich aufgrund der Reflektionseigenschaften prinzipiell auf die gemessenen Spektren, sowie die Intensität der Lumineszenz auswirken. Die Reflektion zweier Zellen, die ohne EVA Schicht in Luft vermessen wurden, ist beispielhaft in Abbildung 32 dargestellt. Der spektrale Verlauf der Reflektion entspricht Spektren, wie sich in der Literatur zu finden sind [29, 38, 164]. Details zur verwendeten AR Schicht oder dem Oberflächentexturierungsverfahren dieser Zellen sind allerdings nicht bekannt.

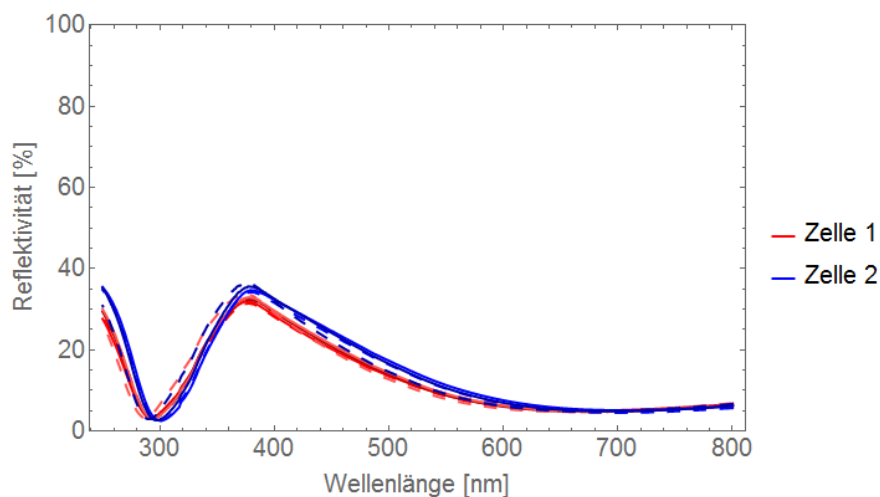


Abbildung 32: Reflektion nicht eingebetteter polykristalliner Solarzellen desselben Herstellers nach verschiedener Dauer einer DH-Alterung, an verschiedenen Bereichen auf der Zelle, gemessen in Luft.

Betrachtet man die Zelle 1 in Abbildung 32 im Vergleich zur Zelle 2 ergibt sich bei 375 nm ein Unterschied der Reflektivität von $32,5 \pm 0,8 \%$ zu $35,2 \pm 1,1 \%$ gemessen in Luft. Der relative Unterschied von 10 % führt in Kombination mit der Absorption der darüber liegenden EVA Schicht zu einer relativen Intensitätsänderung von unter 10 %. Es wird daher angenommen, dass der Einfluss

einer möglichen Veränderung der AR-Schicht während der Alterung auf die Lumineszenz vernachlässigbar ist.⁹

3.2.4.5 Lumineszenz der Zelle

Bei direkter Anregung einer Zelle mit dem UV-Laser, ohne darüber liegende Schichten (Glas, EVA), konnte eine schwache Lumineszenz im Bereich um 680-700 nm registriert werden (Abbildung 33). Reines Silizium sollte in diesem Wellenlängenbereich nicht emittieren. In der Literatur ist eine ähnliche Lumineszenzemission von porösem Silizium bei Anregung mit 365 nm [165] und an Silizium in Nanolagen bei Anregung mit 400 nm [166] sowie in SiO₂-Filmen mit einem breiten Anregungsspektrum [167] gefunden worden. Inwieweit diese Befunde für den beobachteten Effekt relevant sind und ob möglicherweise ein Zusammenhang zur Oberflächentexturierung besteht kann im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter beantwortet werden.

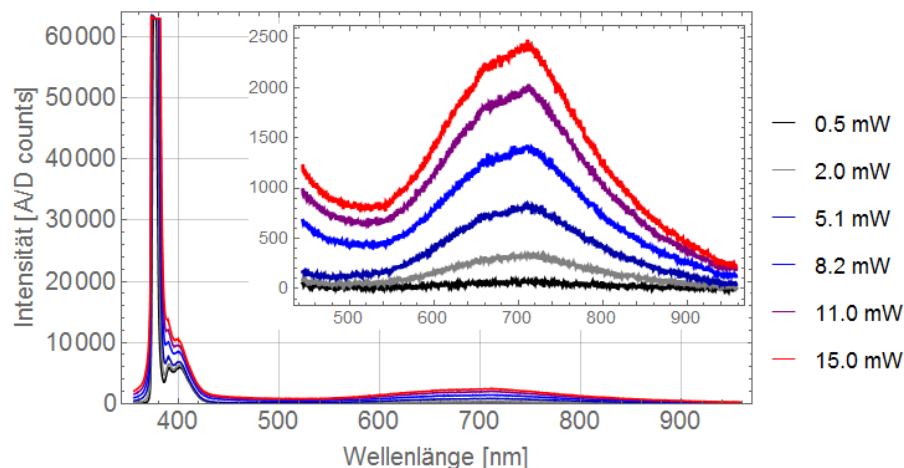


Abbildung 33: Lumineszenz einer nicht eingebetteten polykristallinen Solarzelle, gemessen in Luft.

Die Lumineszenz der Zelle ist bei gealterten Modulen aufgrund der geringen Intensität vernachlässigbar. Bei ungealterten Modulen kann der störende Einfluss einer Zell-Abhängigen Lumineszenz beobachtet werden. Dies wird in Abschnitt 5.2.4 diskutiert.

3.2.5 Aufbau eines mobilen Feldmessgerätes zur orts- und spektral aufgelösten Lumineszenzdetektion

3.2.5.1 Motivation

Wie sich während der Untersuchung kommerzieller PV-Module im Labor zeigte, ist es sinnvoll, die Charakterisierung von PV-Modulen zu verschiedenen Zeiten während der Freibewitterung vorzunehmen, um die zeitliche Entwicklung der Lumineszenz zu erfassen. Es erschien notwendig und lohnend ein portables Messsystem zu entwickeln, da Aufwand und Kosten für Demontage und Transport der Module für regelmäßige Messungen im Labor zu groß ist. Außerdem gab es Hinweise, dass die Transportbedingungen möglicherweise die Messergebnisse unterschiedlich beeinflussen können (z.B. eine UV-Exponierung des obersten Moduls in einem Stapel). Um Messungen im Feld zu ermöglichen, ist ein robustes portables Messsystem notwendig. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wurde daher ein Feldmessgerät konzipiert, das nach Beendigung der Entwicklungsphase an das Fraunhofer ISE für den Einsatz an Freibewitterungsstandorten übergeben wurde.

⁹ Diese Schlussfolgerungen beziehen sich natürlich nur auf Module, die keine sichtbaren Fehler, wie. z.B. Korrosionsschäden, aufweisen.

3.2.5.2 Aufbau

Die Ergebnisse der Untersuchungen an kommerziellen PV-Modulen lassen den Schluss zu, dass es aufgrund der Symmetrie der flächigen Verteilung der Lumineszenz ausreichen kann, entlang einer ausgewählten Strecke eine orts aufgelöste Messung durchzuführen. Diese Vereinfachung war notwendig, um eine zuverlässige Wegaufnahme und den leichten Transport technisch realisieren zu können. Die prinzipielle Vorgehensweise sowie die Software sind ansonsten der Laborversion ähnlich.

Das Feldmessgerät besteht aus mehreren Komponenten, die in einem Koffer transportiert werden können. Aus Transportgründen sind nicht alle Verbindungen permanent fest angeschlossen. In Abbildung 34 sind die Komponenten des Feldmessgerätes in ihrer Anordnung im Koffer, mit den entsprechenden Verbindungen, dargestellt.

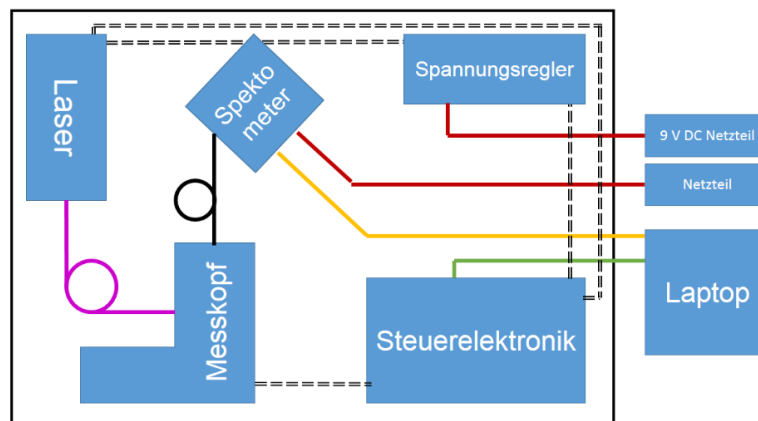


Abbildung 34: Schematische Anordnung der Komponenten des Feldmessgerätes und der Verbindungen. Gestrichelte Verbindungen sind fest.

Die Komponenten des Feldmessgerätes sind in Ihrer Anordnung und Verschaltung in Abbildung 34 schematisch dargestellt und werden im Folgenden kurz beschreiben.

Die **Steuerelektronik** basiert auf einem sb-rio 9536 FPGA Entwicklungsboard von National Instruments. Hierbei handelt es sich um per Software konfigurierbare Hardware, die sich im Vergleich zu Mikroprozessorslösungen besonders gut eignet um Inkrementalgeber auszuwerten. Neben der Wegaufnahme kann über die vorhandenen Digitalkanäle die Steuerung der Messung zusätzlich zur Bedienung mittels Laptop durch eine Taste auf dem Messkopf ermöglicht werden sowie die Leistungsregelung des Lasers durch einen Analogausgang. Ein Signalton warnt, bevor die Messgeschwindigkeit für die gewünschte Auflösung überschritten wird.

Der **Messkopf** (Abbildung 35) wurde als kompakter Aufbau aus Polyoxymethylene konzipiert und in der mechanischen Werkstatt des Physik Institutes der Humboldt Universität zu Berlin (HU Berlin) gefertigt. Der Messkopf kann auf das PV-Modul gestellt werden und darüber entlang einer Achse gerollt werden. Durch zwei Achsen mit gummierten festen Rollen ist sichergestellt, dass entlang grader Linien gerollt wird. Eine Achse ist mit einem Inkrementalgeber zur Wegaufnahme verbunden, der von der Steuerelektronik ausgewertet wird und die aufgenommen Spektren der Wegkoordinate zuordnet.

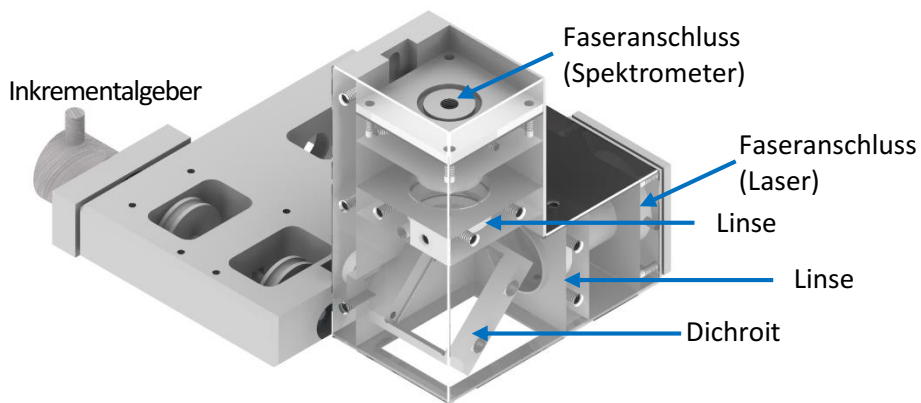


Abbildung 35: Messkopf des mobilen Feldmessgeräts. Die Abdeckung der Optik wurde im Rendering transparent gewählt.

Das Grundkonzept der **Optik** des Labormessplatzes wurde beibehalten, das Anregungslicht wird allerdings über eine Faser zugeführt. Daher wird dieses über eine Linse auf die Probe abgebildet. Die Optik lässt sich justieren und dann fixieren, damit beim Aufsetzen auf identische Module nicht nachjustiert werden muss. Bei Frontgläsern, die gravierend dicker oder dünner als die üblichen 3,2 mm sind, wäre dies jedoch erforderlich. Untersuchungen zur Abschirmung ergaben, dass eine Messung mit einem kleinen Abschirmgehäuse (s. Abbildung 36) auch bei seitlichem Lichteinfall nicht durch Streulicht beeinträchtigt wird.



Abbildung 36: Foto der Komponenten des Feldmessgeräts. Der rollbare Messkopf steht auf dem PV-Modul. Im Koffer befindet sich die Steuerung, auf dem Laptop ist das Frontpanel der Steuersoftware zu sehen.

Als **Laser** zur Anregung wurde ein fasergekoppelter Diodenlaser der Firma IMM Photonics mit 375 nm Wellenlänge und einer maximalen Leistung von 20 mW gewählt. Die Leistung kann analog moduliert werden, die Leistungssteuerung wird von der Steuerelektronik übernommen.

Ein fasergekoppeltes Hamamatsu **Spektrometer** (C10083CA) wurde zur Aufnahme der Lumineszenz gewählt. Bei Messungen von Hand ist es vorteilhaft, die Integrationszeit möglichst kurz zu wählen, um das Verhältnis von Messdauer und Auflösung zu optimieren. Das Hamamatsu Spektrometer wurde in Eignungstests daraufhin untersucht, mit dem Ergebnis, dass Integrationszeiten bis zu 20 ms zuverlässig genutzt werden können. Bei einer Auflösung von 1 Pixel/mm ergibt sich so eine mögliche Verfahrgeschwindigkeit bis zu 5 cm/s.

3.3 Auswertesoftware zur Darstellung und Analyse der Messdaten

3.3.1 Darstellung und Farbskala

Um die Lumineszenzintensität zweidimensional darzustellen werden Falschfarbendarstellungen eingesetzt. Hierzu wird die Farbskala mit der Farbreihenfolge Schwarz-Blau-Gelb-Weiß verwendet, s. Abbildung 37. Die Helligkeit der Farbskala gibt auch in Graustufen die Intensität wieder, die Farbinformation erleichtert die Unterscheidung zusätzlich. Die Farbskalen verschiedener Abbildungen sind untereinander in der Regel nicht vergleichbar, sondern jeweils auf eine kontrastreiche Darstellung der flächigen Verteilung optimiert. Die Skalen werden daher an den Abbildungen der Lumineszenzintensität nicht erneut explizit angegeben, sofern keine absoluten Werte zugeordnet sind. Sind die Farbskalen verschiedener Bilder untereinander quantitativ vergleichbar wird gesondert darauf hingewiesen. Die Farbskala ist der Darstellung der Intensität vorbehalten. Um Verwechslungen auszuschließen werden für Falschfarbendiagramme anderer Parameter abweichende Farbskalen verwendet.



Abbildung 37: Farbskala für die 2D-Falschfarbendarstellung der Lumineszenzintensität.

3.3.2 Problemstellung

Die Software zur Datenauswertung muss mehreren Aspekten Rechnung tragen: Zum einen sollte eine schnelle Darstellung der Messdaten und die Auswahl von Teildaten aus den aufgenommen Binärdaten möglich sein. Zum anderen können nicht alle Parameter der Auswertung vorab definiert werden, weswegen die Software eine flexible Auswahl für die ortsabhängige Untersuchung verschiedener Parameter ermöglichen muss.

3.3.3 LabVIEW Programm

Um die Messdaten auszuwerten wurde zunächst ein LabVIEW Programm geschrieben. Wesentliche Aufgabe dieser Software ist die Verwaltung der großen Datensätze, um eine schnelle Visualisierung der Daten zu ermöglichen. Die Visualisierungs- und Darstellungsfunktionen, die in LabVIEW standardmäßig angeboten werden, haben den Ausschlag für die Wahl dieser Programmierumgebung gegeben. In diesem Programm wurde ein grundlegender Satz von Bearbeitungsfunktionen implementiert:

- Darstellung und Vergleich der Spektren einzelner Pixel.
- Zoom und Auswahlfunktionen mittels Cursor
- Darstellung des Intensitätsverlaufes (Spektralbereich wählbar) entlang beliebiger Linien über die Probe
- Auswahl von Bereichen (mittels Cursor und Direkteingabe), Mittelung der Spektren (mit der Möglichkeit des automatischen Ausschluss gesättigter Spektren)
- Ortsaufgelöste Darstellung der Intensität in definierten Spektralbereichen
- Fit einer Gaußglocke an die Spektren zur Bestimmung der spektralen Lage Darstellung der Werte für 2 verschiedene abgeleitete Werte
- Erstellung einer Hauptkomponentenanalyse (durch Skript-Aufruf von Rapid Miner)
- Darstellung der Hauptkomponenten (ortsaufgelöst)
- Mathematische Verknüpfung der Abgeleiteten Werte mittels einfacher Funktionen (+/- etc.)
- Laden mehrerer Proben
- Export der angezeigten Bilder oder der ausgewählten Daten zur weiteren Bearbeitung

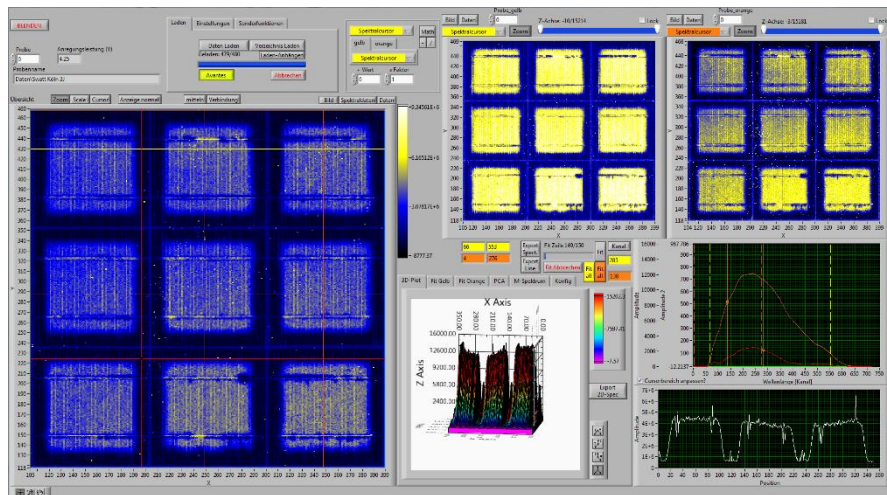


Abbildung 38: Screenshot der LabVIEW Auswertesoftware mit eingeladenen Daten eines PV-moduls. In der Gesamtübersicht sind 3 x 3 Zellen zu sehen.

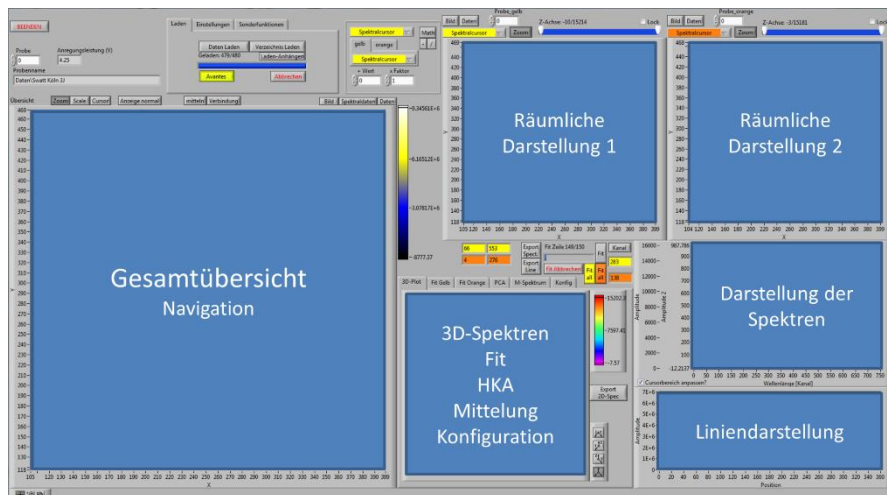


Abbildung 39: Schema der Funktionselemente des Frontpanels der LV-Software.

Die Elemente des Frontpanels der Auswertesoftware (Abbildung 38) sind in Abbildung 39 schematisch hervorgehoben und werden im Folgenden kurz beschreiben:

Die **Gesamtübersicht** dient zur Darstellung der ortsabhängigen Verteilung der Gesamtintensität der Lumineszenz und als Ausgangsfenster für alle Steuerungsfunktionen: In diesem Fenster stehen verschiedene Cursor zur Datenauswahl zur Verfügung:

- 2 Cursor (rot/dunkel-orange) mit denen Pixel angesteuert werden können, deren Spektren angezeigt werden. Farbcodiert entsprechend der Spektren in der Spektraldarstellung
- 2 Zoomcursor (blau), die ein Rechteck definieren, auf dessen Ausschnitt im Intensitätsgraph Gesamtübersicht sowie den beiden Intensitätsgraphen oben rechts angezeigt gezoomt werden kann.
- 2 Cursor (orange gestrichelt) dienen zur Definition einer Verbindungslinie zwischen zwei Punkten, diese wird als 3D-Spektren sowie als Gesamtintensität in der Liniendarstellung angezeigt.
- 1 Cursor (gelb) definiert den unteren linken Punkt eines Rechtecks über dessen Bereich die Spektren gemittelt werden.

Oberhalb des Fensters können die Anzeigen des gemittelten Bereiches und der Verbindungslinie ein- und ausgeschaltet werden. Es kann auf die „Anzeige Gelb“ geschaltet werden, sodass im Hauptfenster

die Daten der ortsabhängigen Darstellung „gelb“ angezeigt werden um eine Datenauswahl zu ermöglichen, wenn die Strukturen in der Gesamtintensität nicht auffällig sind.

Im **Diagramm Darstellung der Spektren** können zwei Cursorgruppen (gelb und orange) verwendet werden, um die Lumineszenzintensität bei einer bestimmten Wellenlänge auszuwählen. Die Intensität bei dieser Wellenlänge kann dann in den Intensitätsgraphen der entsprechenden Farbe ortsabhängig dargestellt werden. Über zwei weitere Cursor (gestrichelt in gleicher Farbe) kann ein Bereich definiert werden, in dem eine Gaußkurve an das Spektrum angefitet werden kann, um eine Abschätzung der Spektralposition einer Emission zu bekommen.

Die **Intensitätsgraphen gelb und orange** entsprechen der Farbcodierung der Cursor im Diagramm Darstellung der Spektren. Für diese Fenster kann ausgewählt werden, ob die Intensität bei der ausgewählten Wellenlänge („Spektralcursor“), ein Fitparameter oder ein abgeleiteter Wert dargestellt werden soll. Mittels der Mathematikfunktion können einfache Verknüpfungen (Quotient und Differenz) zwischen Spektralen Parametern berechnet und im gesamten Bereich auf ihre ortsabhängige Verteilung überprüft werden.

Im **Tab-Reiter 3D-Spektren, Fit, Mittelung, HKA, Konfig** kann die anzuzeigende Funktion mittels Tab-Reiter ausgewählt werden: Die Darstellung der Spektren entlang einer Linie als 3D-Darstellung. Die Fits an die Spektren können überprüft werden. Die über ein Rechteck gemittelten Spektren, deren Standardabweichung sowie eine Exportfunktion für die gemittelten Spektren. Ein Skript-Aufruf von Rapidminer 5.0 erzeugt einen orts aufgelösten Datensatz zur Hauptkomponentenanalyse. Das Ergebnis kann dann eingeladen und orts aufgelöst dargestellt werden. Im Konfig-Tab können Parameter der Verbindungslinie von zwei Punkten konfiguriert werden.

Die **Liniendarstellung** dient zur Darstellung der Gesamtintensität entlang einer Verbindungslinie. Gegenüber der Falschfarbendarstellung der Gesamtübersicht kann so ein quantitativer Verlauf besser abgelesen werden. Der dargestellte Parameter kann die Gesamtintensität, die Intensität bei einer Wellenlänge und die Intensität in einem spektralen Bereich sein.

3.3.4 Ergänzende Software - Automatisierung

Eine automatisierte Auswertung der Daten wird mit entsprechenden Funktionen in Wolfram Mathematica (Versionen 8-10) umgesetzt, welches sich als textbasierte Programmierumgebung für derartige Zwecke besonders eignet. Insbesondere die Möglichkeit einer effizienten Auswertung von Messreihen identischer Proben ist mit diesen Programmen sinnvoll. Es können so beliebig viele Bereiche einer Probe selektiert werden und die gewünschten Parameter (Intensität, Spektrum, etc.) für alle Zeitpunkte einer Alterungsreihe mit geringem manuellem Aufwand aus den Daten extrahiert werden.

Die Kombination beider Programme bildet eine effiziente Werkzeugkette: An einzelnen Proben können relevante Parameter manuell identifiziert werden, diese können in einem zweiten Schritt durch ein Mathematica-Programm auf einen Probensatz, z.B. eine Alterungsreihe, angewendet werden.

4 Ortsaufgelöste Lumineszenzuntersuchungen an kommerziellen PV-Modulen

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Fragestellung behandelt, ob und inwieweit mittels 2D-Lumineszenzuntersuchungen das Degradationsverhalten des Einbettungsmaterials von PV-Modulen charakterisiert werden kann. Im Rahmen des Projektes *Zuverlässigkeit von Photovoltaikmodulen I und II* (PVZ) wurden kommerzielle Photovoltaikmodule verschiedener Hersteller untersucht. Basierend auf Daten von beschleunigt gealterten und freibewitterten Modulen wird ein Überblick über die Effekte gegeben, die mittels spektral aufgelöster 2D-Lumineszenz an kommerziellen PV-Modulen beobachtet werden konnten und analysiert inwieweit diese Aussagen modulspezifisch oder möglicherweise verallgemeinerbar sind.

4.2 Proben und Parameter der Alterungsverfahren und Freibewitterung

Im Rahmen des PVZ Projektes wurden kommerzielle Module der Serienfertigung von sieben verschiedenen Herstellern beschleunigten Alterungsverfahren sowie Freibewitterung an verschiedenen Standorten in unterschiedlichen Klimazonen ausgesetzt. Die Hersteller werden anonymisiert mit C1 bis C7 benannt. Sofern auf einzelne Zellen Bezug genommen wird, werden diese nach dem nebenstehenden Schema in Abbildung 40 bezeichnet. Alle Module weisen nach Angaben der Hersteller einen Industrietypischen Glas-Folie Aufbau mit Frontglas, EVA-Einbettungsmaterial und eine permeable Rückseitenfolie auf. Die Übersicht über die verwendeten Komponenten findet sich in Tabelle 4. Der Hersteller C1 hat als einziger für die Einbettung ein Standard-Cure EVA eingesetzt, alle anderen Hersteller verwendeten Fast-Cure oder Ultra-Fast-Cure EVA. Die Module des Herstellers C2 weisen ein Cer-haltiges Frontglas auf, welches UV-Strahlung stärker absorbiert als ein Standard-Frontglas. Die Module des Herstellers C4 enthalten mono-, alle anderen polykristalline Si-Zellen.

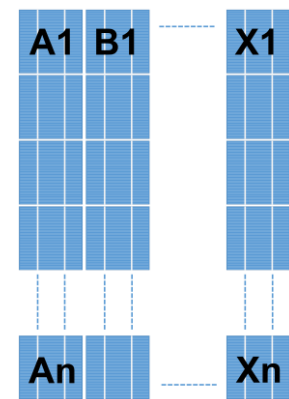


Abbildung 40: Schema der Zellbezeichnungen auf Bildern, bzw. relativ zur Anschlussdose (unten).

Die Auswahl der Hersteller, deren Module im Folgenden zur Diskussion hervorgehoben werden, erfolgte auch auf Basis der Datenverfügbarkeit. Nicht von allen Herstellern konnten die Module aller Alterungsverfahren untersucht werden. Die Auswahl bestimmter Hersteller ist daher teilweise zufällig, da auf die Projektlogistik nur in Einzelfällen Einfluss genommen werden konnte.¹⁰ Nach Möglichkeit werden die prinzipiellen Effekte anhand der Module des Herstellers C5 vorgestellt, für den der umfassendste Datensatz verschieden gealterter Module vorliegt. Auf Module mit abweichendem Verhalten wird in der Diskussion explizit eingegangen, sodass es durch die Datenauswahl nicht zu einer Verfälschung von Aussagen kommt.

Die Bezeichnungen und die Parameter der beschleunigten Alterungsverfahren sowie die wesentlichen Klimadaten der Freibewitterungsstandorte sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefasst. Die beschleunigten Bewitterungsverfahren 1500 h UV sowie 4000 h Feuchte-Wärme (damp-heat: DH) entsprechen hinsichtlich der Bedingungen den Tests in der Prüfnorm IEC 61215, gehen jedoch in der Dauer darüber hinaus. Neben der beschleunigten thermischen Alterung mit leicht veränderten Bedingungen, 2400 h DH und 2000 h trockene Hitze (H) wurde eine UV-Alterung trocken und bei gleichzeitiger Exposition in höherer Luftfeuchte durchgeführt, sowie eine sukzessive Alterung von DH und UV.

¹⁰ Aus logistischen Gründen konnten nur Module von zwei Herstellern nach 6 Jahren Freibewitterung charakterisiert werden, die Module der Hersteller C5 und C6 wurden explizit für diese Untersuchung ausgewählt.

Tabelle 4: Komponenten der Module, die im Rahmen des PVZ Projektes untersucht wurden [168]. Sofern bekannt ist, dass gleiche Materialien eingesetzt wurden, haben diese gleiche Nummern, ein * bedeutet, dass der genaue Typ nicht genannt ist, und dass das Material prinzipiell mit einem anderen Material identisch sein kann.

Hersteller	Frontglas		Einbettung		Zelltyp	Rückseitenfolie ¹¹	
C1	G1	Solarglas	E1	SC EVA	poly	R1	PVF 170 µm
C2	G2	Cer-haltig	E2*	FC EVA	poly	R2*	TPT 290 µm
C3	G3	Cer-frei	E3	UFC EVA	poly	R3	TPT 350 µm
C4	G4	AR-Glas	E3	UFC EVA	mono	R3	TPT 350 µm
C5	G5	Solarglas	E4	FC EVA	poly	R4	PVF 290 µm
C6	G6	Solarglas	E5	FC EVA	poly	R4	PVF 290 µm
C7	G7*	k.A.	E6*	k.A.	poly	R5*	k.A.

Tabelle 5: Übersicht der beschleunigten Alterungsverfahren. [169]

Kurzbezeichnung	Beschreibung
1000 h UV/DH	164 kWhm ⁻² UV bei 60°C / 60 % r.h.
1500 h UV	240 kWhm ⁻² UV bei 60°C, trocken
2000 h H	2000 h bei 90°C, trocken
2400 h DH	2400 h bei 90°C / 70 % r.h.
4000 h DH	4000 h bei 85°C / 85 % r.h.
DH+UV	2750 h bei 90°C / 85 % r.h. gefolgt von 150 kWhm ⁻² bei 60°C / 85 % r.h.
TC800	800 Zyklen Temperaturwechsel von -45°C auf +60°C nach IEC 61215

Tabelle 6: Klimadaten der Freibewitterungsstandorte. [170]

Standort	Land	Klimatyp	T _{mittel} [°C]	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]	r.h.-mittel [%]	Einstrahlung [kWh a ⁻¹ m ⁻²]
Serpong	Indonesien	Tropisch	27	19	37	79	1626
Sede Boker	Israel	Arid	18	-5	39	69	2269
Köln	Deutschland	Moderat	12	-14	36	76	1184
Zugspitze	Deutschland	Gebirge	0	-25	21	78	1169

Die Freibewitterungsstandorte waren so gewählt, dass wesentliche Klimazonen der Erde vertreten sind. Es ist zu bemerken, dass von jedem Hersteller mehrere gleiche Module parallel exponiert wurden und ein Satz freibewitterter Module nach zwei Jahren demontiert und danach nicht wieder exponiert wurde. Ein weiterer Satz wurde nach drei Jahren demontiert, daher sind die Module nach zwei und nach drei Jahren Freibewitterung nicht dieselben Module, sondern lediglich aus der gleichen Serie.

Die Belastung durch die UV-Einstrahlung an den Freibewitterungsstandorten wird über einen empirischen Zusammenhang auf einen Anteil von ca. 5 % UV-Anteil an der Gesamteinstrahlung abgeschätzt [7, 171, 172], um einen Vergleich der Größenordnung der UV-Belastung mit der beschleunigten UV-Alterung zu ermöglichen. Da die Spektralform der beschleunigten UV-Alterung nach IEC 61215 nicht genau festgelegt ist, ist ein quantitativer Vergleich zur Freibewitterung durch spektrale Unterschiede zwischen dem Sonnenspektrum und der UV-Quelle in Alterungskammern mit zusätzlichen Unsicherheiten behaftet. Diese können, vor Allem in Kombination mit der spektralen Empfindlichkeit der Messgeräte, bei einer quantitativen Auswertung möglicherweise nicht ohne weiteres vernachlässigt werden [7, 173].

¹¹ Die Angabe TPT wurde vom Hersteller übernommen, es kann statt Marken-Tedlar auch PVF verwendet worden sein. Alle Rückseitenfolien enthalten soweit bekannt PET als Kernschicht.

4.3 Vorgehensweise

Für die 2D-Lumineszenzmessung an kommerziellen PV-Modulen wurde zunächst der laterale (XY-) Messbereich durch die Definition des Rechtecks um alle Zellen des Moduls festgelegt. Die Module wurden in der Regel auf der kompletten Fläche mit einer Auflösung im Bereich von 0,3 bis 3 mm abgerastert. Hierbei wurde längs der kürzeren Seite des Moduls kontinuierlich verfahren und längs der längeren Seite das Modul Zeilenweise weitergefahren. Die Auflösung ist daher entlang der kürzeren Seite höher.

4.3.1 Justage

Es ist prinzipiell notwendig, bei jedem Modul den Abstand der Optik zur Moduloberfläche einzustellen. Hierbei tritt das Problem auf, dass die Moduloberfläche von bis zu 2 mal 1 Meter, wenn das Modul auf dem Probenwagen liegt nicht an allen Stellen exakt die gleiche Höhe aufweist. Zum einen kann es aufgrund von Konstruktionstoleranzen bei der Montage des Laminates im Metallrahmen oder Verspannungen im Laminat zu leichten Abweichungen kommen. Weiter tritt aufgrund des Eigengewichts in der horizontalen Lage bei der Messung ein Durchhängen der Moduloberfläche in der Größenordnung weniger Millimeter auf.

Da die 2D-Messung nur mit einer konstanten Z-Position möglich ist, muss eine geeignete Justage vorgenommen werden um die Effekte durch die Höhenabweichung, bzw. das Durchhängen zu minimieren. Daher wird auf mindestens 3 über dem Modul verteilten Punkten das Signalmaximum der Gesamtintensität in Z-Richtung ermittelt. Dies ist beispielhaft in Abbildung 41 illustriert. Auf je zwei Zellen am Rand (A12 und F2) sowie zwei Zellen in der Mitte des Moduls (C8 und D7) wurde die Gesamtintensität der Lumineszenz von 430 nm bis 750 nm über der Höhenkoordinate dargestellt.

Es sind absolute Intensitätsunterschiede in Abbildung 41 a) zu beobachten, die durch die Inhomogenität der Lumineszenz des betreffenden Moduls bedingt sind. In der normierten Darstellung in Abbildung 41 b) wird deutlich, dass die Lage des Signalmaximums in Z-Richtung nicht an allen Punkten auf dem Modul gleich ist. Die Lage des Signalmaximums variiert um ca. 2 mm. Nimmt man den Mittelwert der jeweiligen Positionen des Maximums (gestrichelte vertikale Linie) liegt die Intensität bei der Messung in der mittleren Z-Position an den verschiedenen Positionen bei 0,96 bis 1 relativ zum Wert im Maximum. Als konstante Z-Position für die 2D-Messung wird dieser Mittelwert eingestellt.

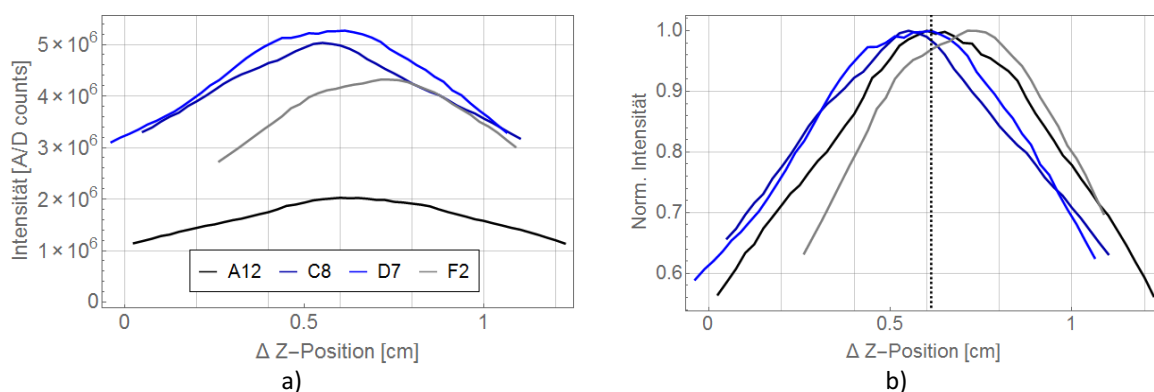


Abbildung 41: a) Lumineszenzintensität über der Veränderung des Abstands zum Modul auf verschiedenen Zellen in einem kommerziellen Modul. b) Normierte Darstellung, gestrichelt ist der Mittelwert der Z-Positionen mit maximaler Intensität über allen vermessenen Zellen angedeutet. Die Zellen A12 und F2 liegen am Rand, die Zellen C8 und D7 in der Mitte des Moduls. Das Modul hängt in der Mitte leicht durch, wie an den geringeren Werten für die Lage des Signalmaximums in Z-Richtung zu sehen ist. Die Intensitätsänderung dadurch liegt bei diesem Modul bei weniger als 4 %.

Es konnte für alle Module beobachtet werden, dass weniger als 10 % relative Abweichung durch derartige Justageeffekte bzw. die nicht-planarität der Moduloberfläche verursacht wird. Aus

wiederholter Justage und Messung der derselben Zeile eines Referenzmoduls kann eine Standardabweichung von ca. 10 % für die Schwankung der Gesamtintensität bestimmt werden. Insgesamt muss für den Fehler der Gesamtintensität daher eine Unsicherheit von 10 % und eine mögliche Inhomogenität von 10 % innerhalb eines Moduls angenommen werden.

4.3.2 Methode zum Vergleich der Intensität verschiedener Photovoltaikmodule

Die untersuchten PV-Module weisen eine große Varianz der Gesamtintensität der Lumineszenz auf. Dies gilt sowohl hinsichtlich der verschiedenen Alterungsverfahren als auch für Module verschiedener Hersteller.

Da sich die Integrationszeit des Spektrometers auf die Messdauer oder die Auflösung auswirkt und einen technisch bedingten Minimalwert von 100 ms hat, wird diese fest auf den Minimalwert von 100 ms eingestellt, um die Messdauer zu minimieren. Zur flächigen Vermessung jedes einzelnen Moduls wird daher die Anregungsleistung so eingestellt, dass die über dem Modul inhomogene Lumineszenz an den Dynamikbereich des Spektrometers optimal angepasst ist.

Aus der Tatsache, dass die gemessene Intensität bei Nutzung des Avantes-Spektrometers nicht linear der Anregungsleistung folgt, resultiert das Problem, dass ein Vergleich von Spektren unterschiedlicher Intensität nur nach einer Korrektur möglich wäre. Betrachtet man die Linearität und die Korrekturfunktion im Abschnitt 3.2.3, ist ein geringer linearer Dynamikbereich sowie eine starke Nichtlinearität der Intensitätskorrekturfunktion bei geringen Intensitäten festzustellen. Die Umrechnung der mit verschiedenen Anregungsleistungen vermessenen Module auf eine einheitliche Intensitätsskala ist quantitativ nicht zufriedenstellend möglich. Daher wird zum Vergleich verschiedener Module ein systematisches Verfahren angewendet, mit dem eine äquivalente Anregungsleistung (EAL) für eine festgelegte Signalintensität bestimmt wird. Dieser Wert ist invers zur Lumineszenzintensität, wobei berücksichtigt werden sollte, dass spektrale Unterschiede zwischen verschiedenen Modulen so nur eingeschränkt berücksichtigt werden.

Betrachtet man die Ortsabhängigkeit der Intensitätsverteilung ist klar, dass aufgrund der Inhomogenität der Lumineszenz entweder eine Mittelung erforderlich ist, oder ein geeigneter Bereich zum Vergleich der Lumineszenzintensität ausgewählt werden muss. Betrachtet man die Effekte auf Zellskala, insbesondere der freibewitterten Module, erscheint es sinnvoll, einen Bereich in der Mitte der Zelle zu wählen, da die Lumineszenzintensität im Randbereich bei allen freibewitterten Modulen sehr niedrig ist. Eine Mittelung über eine ganze Zelle würde stark von den Intensitätsmustern abhängen, wohingegen der Bereich in der Mitte bei den meisten Modulen eine homogenere Intensitätsverteilung aufweist. Zur Illustration der Methode ist in Abbildung 42 die ortsabhängige Verteilung der Lumineszenzintensität in einem Ausschnitt eines Moduls gezeigt.

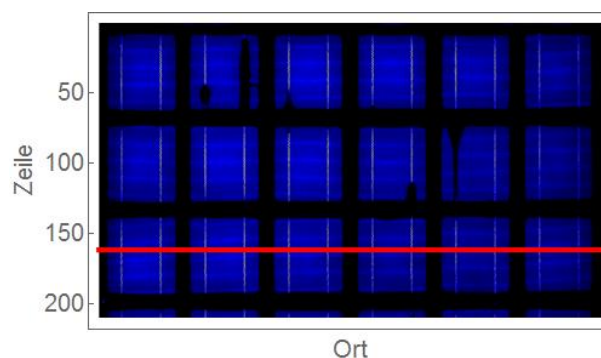


Abbildung 42: Ausschnitt aus einem PVZ Modul: Gesamtintensität der Lumineszenz - die rote Linie markiert die Zeile auf der die Messung erfolgt.

Eine Zellreihe in der Mitte des Moduls wird wiederholt mit sukzessiv erhöhter Anregungsleistung abgefahren. Die orts aufgelöste Gesamtintensität ist in Abbildung 43 a) dargestellt. Jeweils über der Mitte aller Zellen, im beispielhaften Fall sechs, wird das Spektrum gemittelt und die Gesamtintensität berechnet (rot hinterlegte Bereiche). In Abbildung 43 b) ist der Verlauf sowie die Standardabweichung der Gesamtintensität dargestellt. Ab Anregungsleistungen von ca. 1,8 mW ($0,8 \cdot 10^6$ A/D counts) hängt die gemessene Gesamtintensität in guter Näherung linear von der Anregungsleistung ab. Bei geringerer Intensität zeigt sich das schlechte Schwachlichtverhalten. Bei größerer Intensität wird die Sättigung des Spektrometers erreicht (in Abbildung 43 b) nicht zu beobachten).

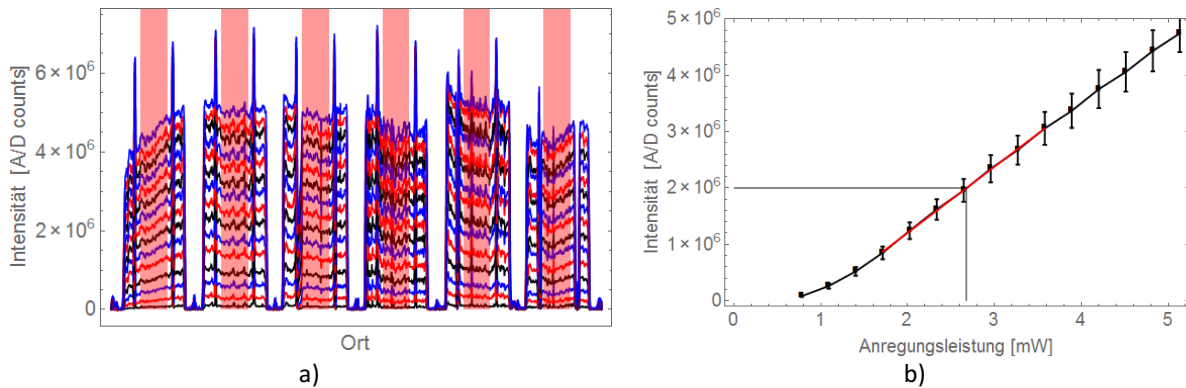


Abbildung 43: a) Gesamtintensität der Lumineszenz in Abhängigkeit von der Position auf einer Zellreihe (Ortskoordinate ohne Skala). Die Anregungsleistung wurde von 0,7 mW bis 5,1 mW in 15 Schritten erhöht. Die Plots folgen in der Farbreihenfolge Schwarz, Rot, Blau mit zunehmender Anregungsleistung. Rot hinterlegt sind die Bereiche auf jeder Zelle über die die Gesamtintensität gemittelt wurde. b) Die gemittelte Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Die Fehlerbalken deuten die Standardabweichung der gemittelten Werte der jeweiligen Zellen an. Die rote Linie markiert den Bereich des linearen Fits. Die vertikale Linie markierte die berechnete äquivalente Anregungsleistung (EAL) bei einer Gesamtintensität von $2 \cdot 10^6$ A/D counts.

Der Bereich der linearen Abhängigkeit der Gesamtintensität von der Anregungsleistung reicht für die beobachteten Spektren von ca. $0,5 \cdot 10^6$ bis $4 \cdot 10^6$ A/D counts. Die in diesem Bereich liegenden Werte der Gesamtintensität werden daher durch lineare Regression angepasst und die Anregungsleistung für eine Signalintensität von $2 \cdot 10^6$ A/D counts wird ausgerechnet (Abbildung 43 b). Die so berechnete Größe stellt eine äquivalente Anregungsleistung dar und wird im Folgenden mit EAL abgekürzt. Die EAL kann genutzt werden, um die Gesamtintensitäten verschiedener Module zu vergleichen.

4.4 Grundmuster der Lumineszenzintensität

4.4.1 Freibewitterte Module

Insgesamt wurden 42 freibewitterte Module aus dem PVZ Projekt mit 2D-Lumineszenz in Millimetrauflösung untersucht. Die Module von allen 4 Standorten aller 7 Hersteller wurden nach 3 Jahren untersucht, sowie die Module von 3 Herstellern nach 2 Jahren und von 2 Herstellern die Module der Standorte Köln und Indonesien nach 6 Jahren.

Die Expositionsdauer war mit maximal 6 Jahren im Vergleich zur garantierten Lebensdauer der Module von bis zu 25 Jahren kurz. Erwartungsgemäß waren optisch noch keine besonderen Auffälligkeiten an den Modulen festzustellen¹². Abbildung 44 zeigt beispielhaft das Foto eines Moduls, sowie die Elektrolumineszenz (EL)-Aufnahme, die vereinzelt Risse in den Zellen offenbart, worauf in Abschnitt 4.8.5 eingegangen wird. Mittels 2D-Lumineszenz ist ein 2-dimensionales Muster der Gesamtintensität, wie in Abbildung 44 c) zu beobachten.

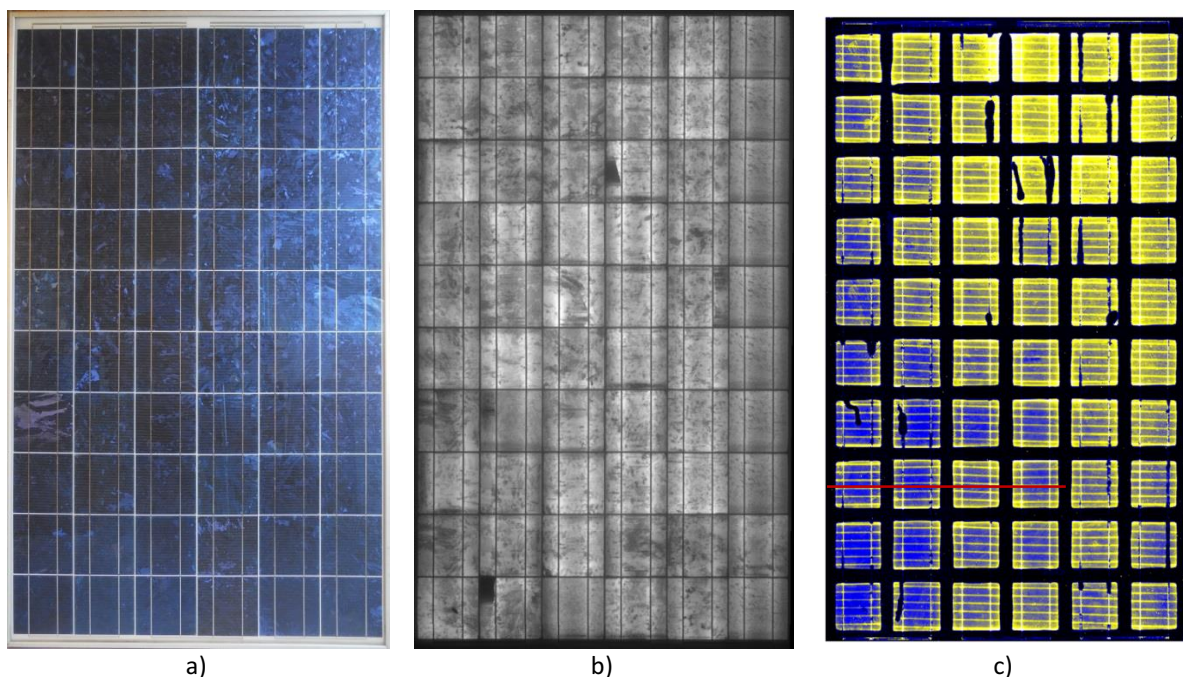


Abbildung 44: (v.l.n.r.) Foto, Elektrolumineszenzbild und Verteilung der Lumineszenzintensität eines Moduls vom Freibewitterungsstandort in Serpong (Indonesien), nach 3 Jahren.

Das Grundmuster über einer Zeile, mittig über einer Zellreihe entlang der roten Linie (Zellen A8-D8) in Abbildung 44, ist in Abbildung 45 dargestellt. Die Lage der einzelnen Zellen ist durch die blaue Hinterlegung markiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass am Rand jeder Zelle ein Bereich geringer Intensität beobachtet wird, der abrupt in einen Bereich höherer Intensität über der Mitte der Zelle übergeht. Zusätzlich treten an der Stelle der Busbars hohe Spitzen der Lumineszenzintensität auf.

Eine Übersicht der Verteilungsmuster der Lumineszenz der Module der verschiedenen Freibewitterungs-

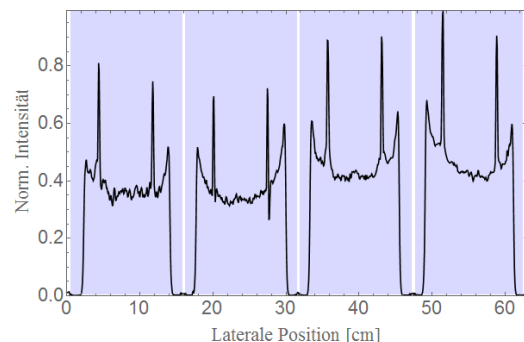


Abbildung 45 Lumineszenzintensität längs der roten Linie in Abbildung 44. Die Breite und Position der Zellen ist blau hinterlegt.

¹² Leichte Korrosionsspuren bzw. ein Ansatz von Biofilm beschränken sich auf den Rahmen und ggf. einen minimalen Randbereich auf dem Glas. Diese sind nicht Gegenstand dieser Untersuchung und spielen für die Lumineszenzmessungen und die Auswertung keine Rolle.

standorte und Expositionsdauern ist für den Hersteller C5 in Abbildung 46 gezeigt. Es wird ein Ausschnitt von 3 x 3 Zellen gezeigt.

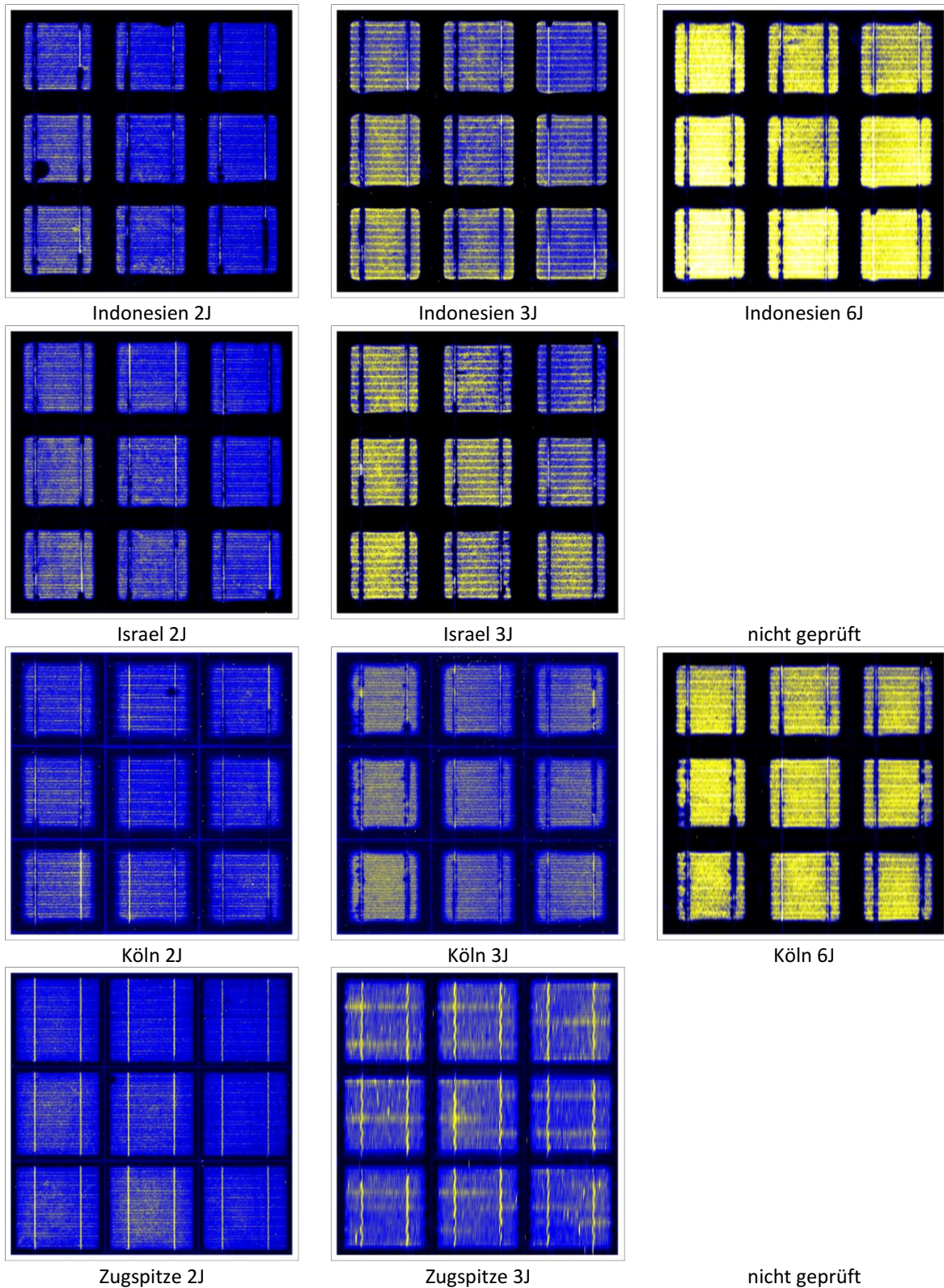


Abbildung 46: Verteilungsmuster der Lumineszenzintensität für Auschnitte von 3 x 3 Zellen der Module nach Freibewitterung an den vier PVZ Standorten, nach zwei, drei und sechs Jahren (C5).

Als Grundmuster der Lumineszenz freibewitterter Module ist bei allen Modulen und für alle Zellen ein Plateaubereich hoher Lumineszenz auf der Zellmitte sowie ein lumineszenzärmer Bereich am

Zellrand festzustellen. Dieses Grundmuster ist für alle Module an jedem Bewitterungsstandort für die Expositionsdauern von zwei, drei und sechs Jahren zu beobachten (Abbildung 46).

4.4.2 Beschleunigt gealterte Module

Die wesentlichen, charakteristischen Muster der Lumineszenz nach beschleunigter Alterung sind in Abbildung 47 dargestellt. Es kann anhand der ortsabhängigen Verteilungsmuster eine Unterscheidung zwischen den Alterungsarten H, DH, UV und DH+UV vorgenommen werden, die auf alle Module und Hersteller mit Ausnahme der Module des Herstellers C1 qualitativ gleichermaßen zutrifft.

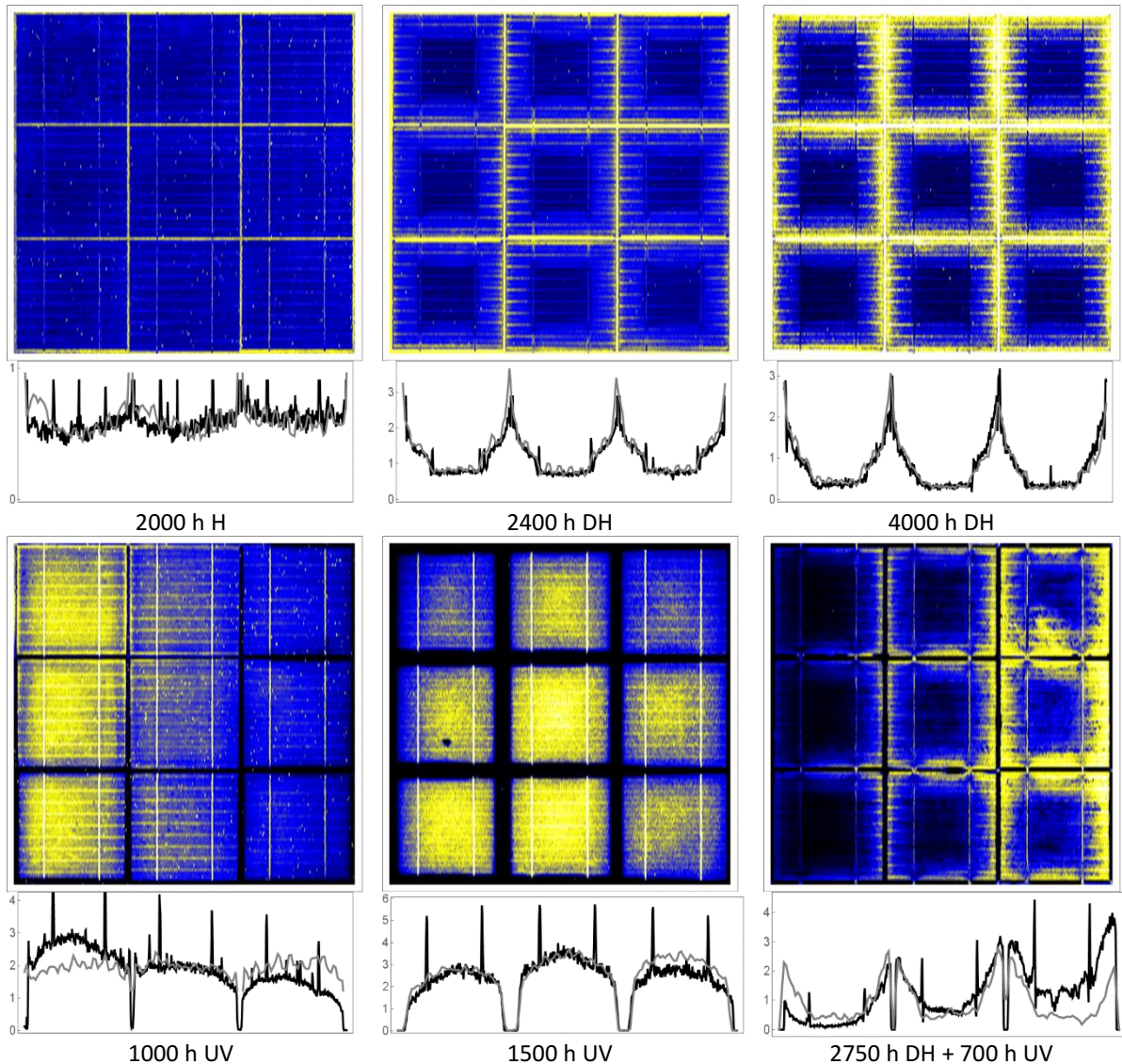


Abbildung 47: Grundlegende Verteilungsmuster der Lumineszenzintensität bei beschleunigter Alterung. Falschfarbendigramme sowie Gesamtintensitäten in willk. Einheiten über der Mitte der zweiten Zellzeile (Schwarz) und Zellspalte (Grau) (C5)

Alle nur-thermisch (H und DH) gealterten Module zeigen auf allen Zellen jeweils eine Abnahme der Lumineszenzintensität vom Rand zur Mitte der Zelle. Unter UV-Einfluss gealterte Module zeigen einen plateauartigen Bereich hoher Lumineszenz über der Mitte der Zellfläche und einen, bis zu zentimeterbreiten, Bereich geringer Lumineszenz am Rand der Zellen. Module aus der sukzessiven DH+UV-Alterung zeigen ein komplexeres Muster, das qualitativ als Überlagerung der Muster DH und UV erscheint: Eine Abnahme der Lumineszenzintensität zur Zellmitte hin ist zu beobachten. Im Vergleich zu den UV gealterten Modulen tritt ein schmalere Bereich geringer Lumineszenz am Rand der Zellen auf.

4.4.3 Vergleich der Module verschiedener Hersteller

Wie im obigen Abschnitt dargestellt, ähneln sich die Intensitätsmuster der Module nach verschiedenen nur-thermisch beschleunigten Alterungsverfahren, ebenso wie die nach UV-Alterung. Demzufolge können an dieser Stelle für einen Vergleich der Module verschiedener Hersteller die Alterungsverfahren 4000 h DH, 1500 h UV sowie die Freibewitterung an einem Standort repräsentativ für die übrigen dargestellt werden¹³.

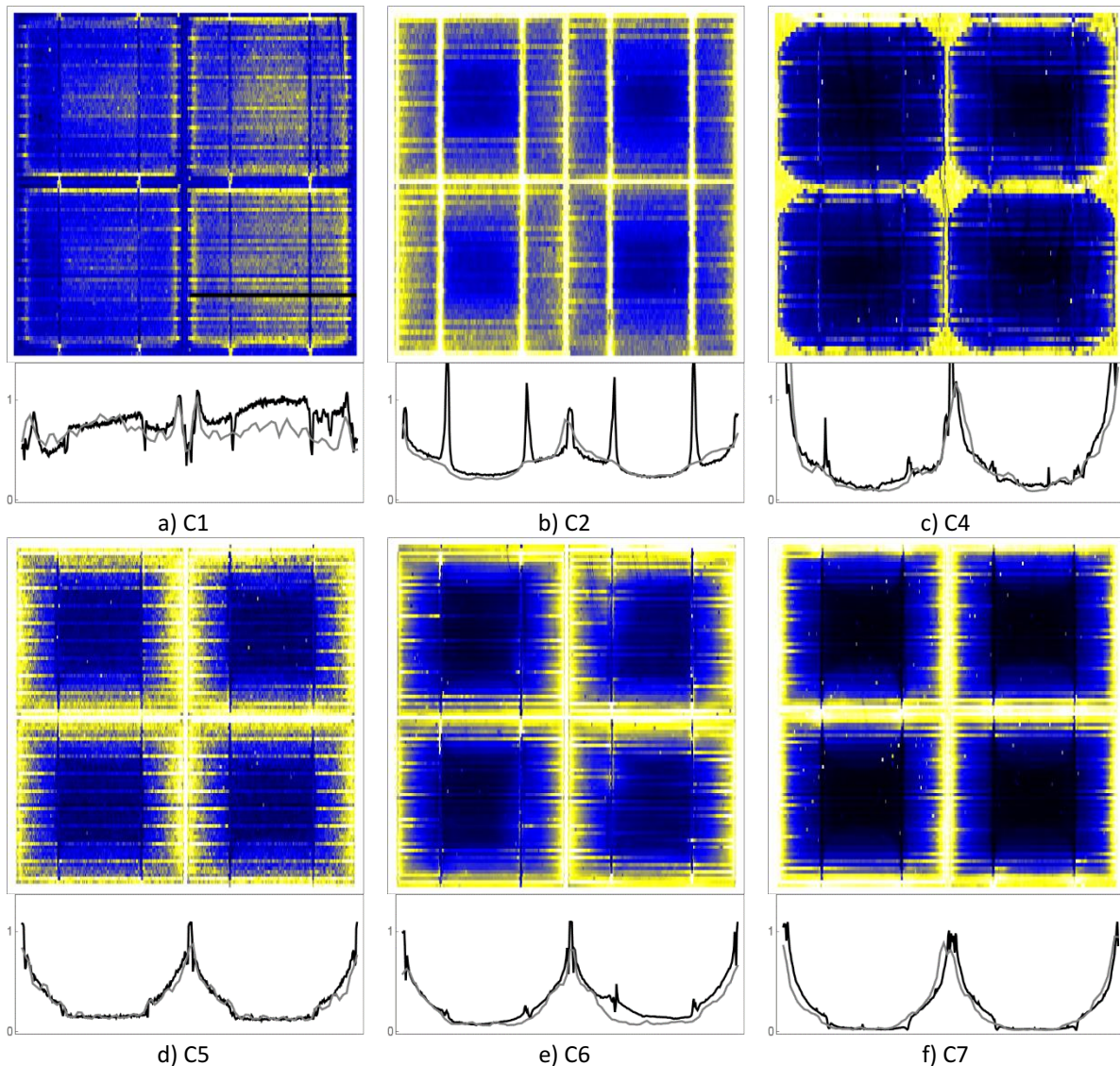


Abbildung 48: Vergleich der Intensitätsmuster der 4000 h DH gealterten Module aller untersuchten Hersteller. Falschfarbendiagramme mit 2 x 2 Zellen, sowie Gesamtintensitäten in willk. Einheiten über der Mitte der oberen Zellzeile (Schwarz) und linken Zellspalte (Grau).

Alle thermisch gealterten Module (Abbildung 48) aller Hersteller zeigen eine Abnahme der Lumineszenzintensität zur Zellmitte, mit Ausnahme der Module des Herstellers C1. Es ist zu bemerken, dass alle Module des Herstellers C1 insgesamt eine sehr hohe Lumineszenz aufweisen. Der Hersteller C1 ist der einzige Hersteller, der SC-EVA verwendet hat. Über SC-EVA ist bekannt, dass diese eine wesentlich intensivere Lumineszenz bei Alterung entwickeln, s. Abschnitt 2.3.4.

¹³ Es wurden keine beschleunigt gealterten Module des Herstellers C3 untersucht, sodass von diesem Hersteller keine Daten vorliegen.

Es fällt weiterhin auf, dass das Intensitätsmuster auf den Zellen des DH gealterten Moduls des Herstellers C1 in Abbildung 48 a) einen auffälligen Bereich am Rand aufweisen, der eine etwas geringe Lumineszenz aufweist. Dieses Muster ist ansonsten nur für UV-Alterung typisch. Zu dieser Beobachtung muss daher bemerkt werden, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass das Modul bei Lagerung oder Transport für längere Zeit der Sonnenstrahlung oder Umgebungslicht ausgesetzt wurde. Dieser Einfluss wurde erst durch die Messungen im Rahmen dieser Arbeit deutlich, daher ist nicht bekannt, ob das Modul unabsichtlich UV-Strahlung ausgesetzt wurde. Die Abweichung der Module des Herstellers C1 vom Verhalten der Module der übrigen Hersteller können daher nicht abschließend geklärt werden.

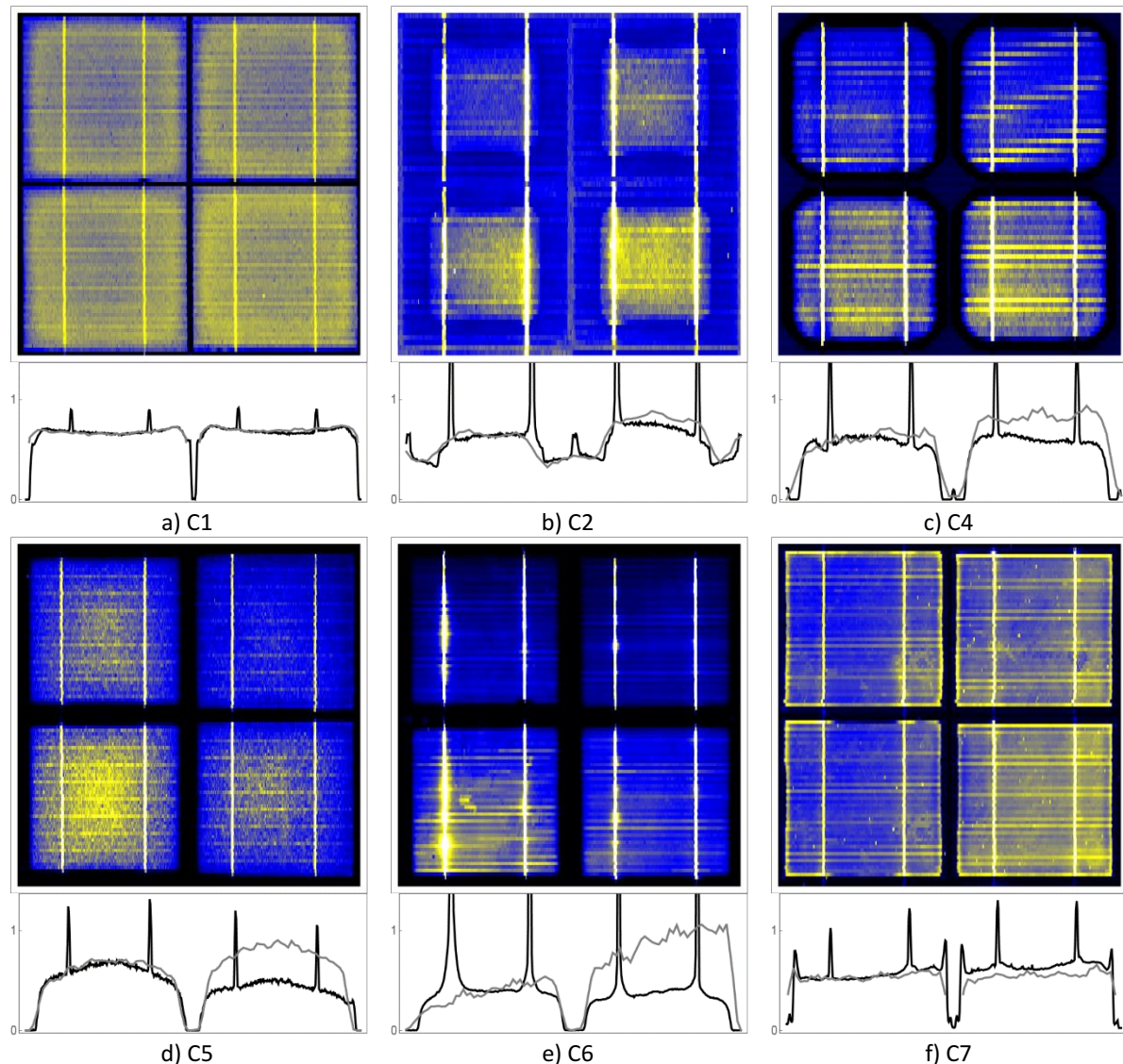


Abbildung 49: Vergleich der Intensitätsmuster der 1500 h UV gealterten Module aller untersuchten Hersteller. Falschfarbendiagramme mit 2 x 2 Zellen, sowie Gesamtintensitäten in willk. Einheiten über der Mitte der oberen Zellzeile (Schwarz) und linken Zellspalte (Grau).

Unter beschleunigter UV-Alterung treten bei allen Modulen aller Hersteller lumineszenzarme Randbereiche sowie ein Plateau hoher Lumineszenz über der Zellmitte auf (Abbildung 49). Die Intensitätsmuster der Module des Herstellers C2 weichen leicht von den übrigen Herstellern ab, es ist ein geringerer Intensitätskontrast zwischen dem Plateaubereich und dem Randbereich zu beobachten. Da dieser Hersteller ein Cer-haltiges Glas eingesetzt hat, ist die gegenüber den übrigen Herstellern geringere UV-Belastung der EVA Schicht in diesen Modulen eine wahrscheinliche Ursache der Abweichung. Die Form des Plateaubereichs zeigt in einigen Modulen eine Zunahme der Lumineszenz

zur Zellmitte, wohingegen andere Module eher eine Abnahme zur Zellmitte hin zeigen. Es besteht aber keine unmittelbare Korrelation dieses Trends zu dem Verhalten der Module des jeweiligen Herstellers bei Freibewitterung, s. Abbildung 50.

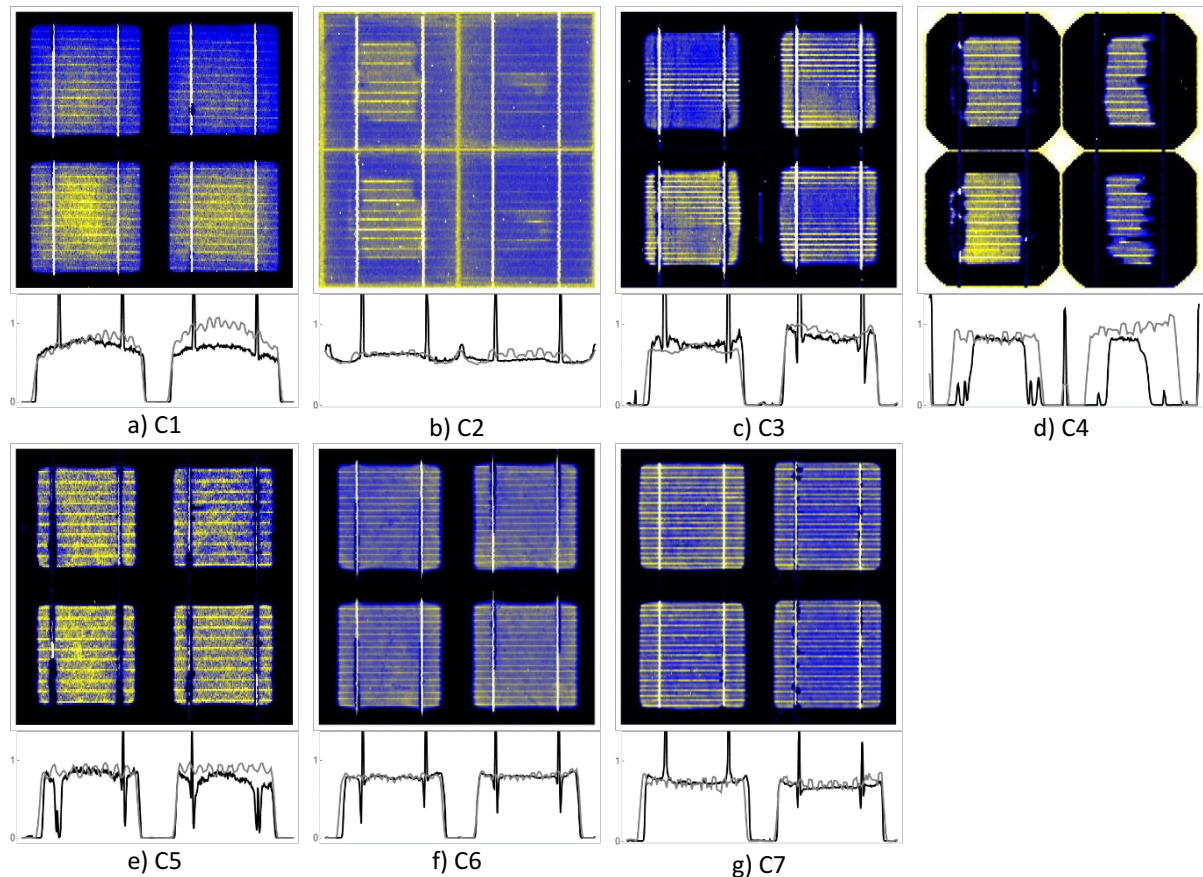


Abbildung 50: Vergleich der Intensitätsmuster der 3 Jahre in Israel exponierten Module aller untersuchten Hersteller. Falschfarbendiagramme mit 2 x 2 Zellen, sowie Gesamtintensitäten in willk. Einheiten über der Mitte der oberen Zellzeile (Schwarz) und linken Zellspalte (Grau).

In Abbildung 50 ist für alle Hersteller die Ähnlichkeit des bereits beschriebenen Grundmusters der Lumineszenz freibewitterter Module sichtbar: Es gibt einen Plateaubereich hoher Lumineszenz auf der Mitte der Zelle, der abrupt zu einem Bereich geringer Lumineszenz am Rand der Zelle übergeht. Lediglich Hersteller C2 weicht ab - ähnlich zum Verhalten bei beschleunigter UV-Alterung ist die Intensitätsabnahme weniger ausgeprägt.

4.5 Intensitätsverteilung der Lumineszenz auf Modulskala

Die Intensitätsmuster auf Zellskala wiederholen sich auf jeder Zelle eines Moduls und sind unterschiedlich für thermische und UV-Alterung. Auch hinsichtlich der Intensitätsverteilung auf Modulskala kann ein deutlicher Unterschied zwischen den rein thermischen und den UV-Alterungsverfahren beobachtet werden: Bei UV gealterten Modulen verändert sich die Lumineszenzintensität systematisch auf Modulskala, während dies an rein thermisch gealterten und freibewitterten Module nicht gleichermaßen beobachtet wird.

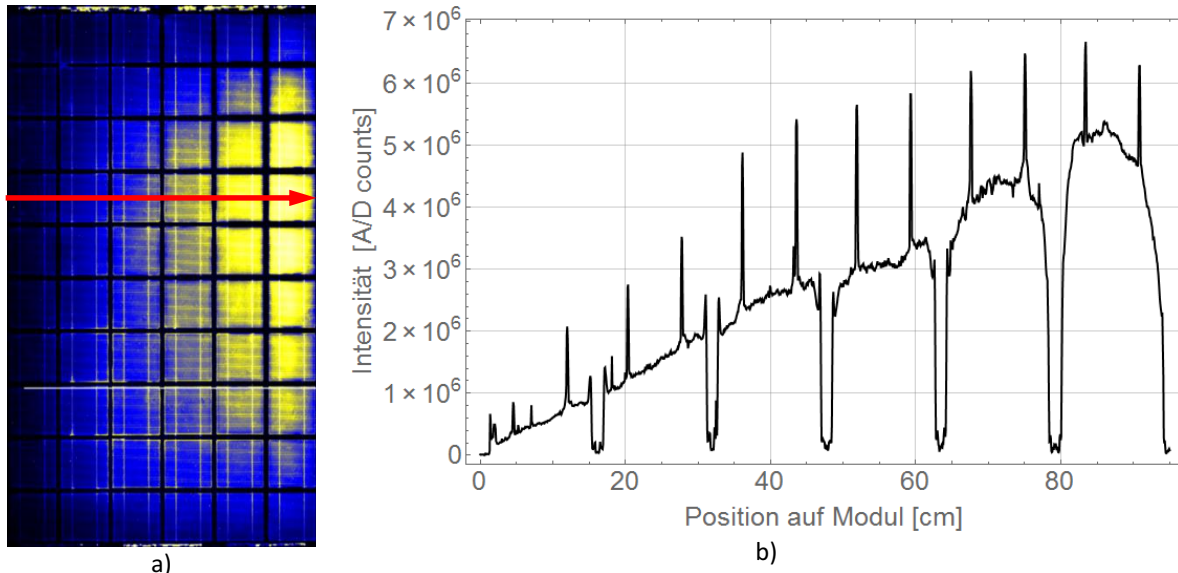


Abbildung 51: a) Intensitätsverteilung des 1500 h UV-Moduls des Herstellers C7. b) Gesamtintensität (1,5mW) über der Zellreihe 4 (roter Pfeil in a).

Abbildung 51 zeigt beispielhaft einen hochauflösenden Scan eines UV gealterten Moduls. Die Lumineszenzintensität nimmt um ca. eine Größenordnung von der Zelle am linken zur Zelle am rechten Rand des Moduls zu. In Abbildung 52 ist die, jeweils auf der Zellmitte, ermittelte Lumineszenzintensität der 4000 h DH, der 1000 h UV gealterten Module, sowie der Module nach 3 Jahren Freibewitterung in Indonesien gezeigt. Die Darstellungen der Module weiterer Alterungsverfahren befinden sich im Anhang (Abbildung 161). An den Modulen aller Hersteller kann beobachtet werden, dass bei UV gealterten Modulen eine Zunahme der Lumineszenzintensität mit einem ausgeprägten Maximum auftritt. Die Position des Maximums wird bei verschiedenen Modulen sowohl in der Mitte als auch am Rand des Moduls beobachtet, so dass kein einheitlicher Trend ersichtlich ist.

Bei thermisch gealterten, sowie freibewitterten Modulen ist die systematische Variation der Lumineszenzintensität auf Modulskala geringer als bei beschleunigt UV gealterten Modulen. An den verschiedenen Modulen werden sowohl Maxima, als auch Minima mit uneinheitlicher Lage beobachtet. Maxima und Minima sind sowohl in der Modulmitte als auch am Modulrand zu beobachten. Drei von vier Modulen, die nach dem Temperaturwechseltest vermessen wurden, zeigen tendenziell eine systematische Intensitätsänderung, die möglicherweise durch thermische Inhomogenität in der Kammer oder die thermische Masse des Modulrahmens verursacht sein könnte.

Die statistische Verteilung der Gesamtintensität ist in Abbildung 53 als Histogramm der Intensitätswerte aller Pixel für alle Module der drei ausgewählten Alterungsverfahren dargestellt. Für die Histogramme wurde die Intensität auf den arithmetischen Mittelwert aller Pixel normiert. Die Lumineszenz der freibewitterten und thermisch gealterten Module zeigt eher eine Normalverteilung um den Mittelwert, wohingegen die UV gealterten Module eine davon abweichende Verteilung aufweisen. Diese korreliert mit der nur bei UV-Alterung auftretenden systematischen Variation der Gesamtintensität auf Modulskala.

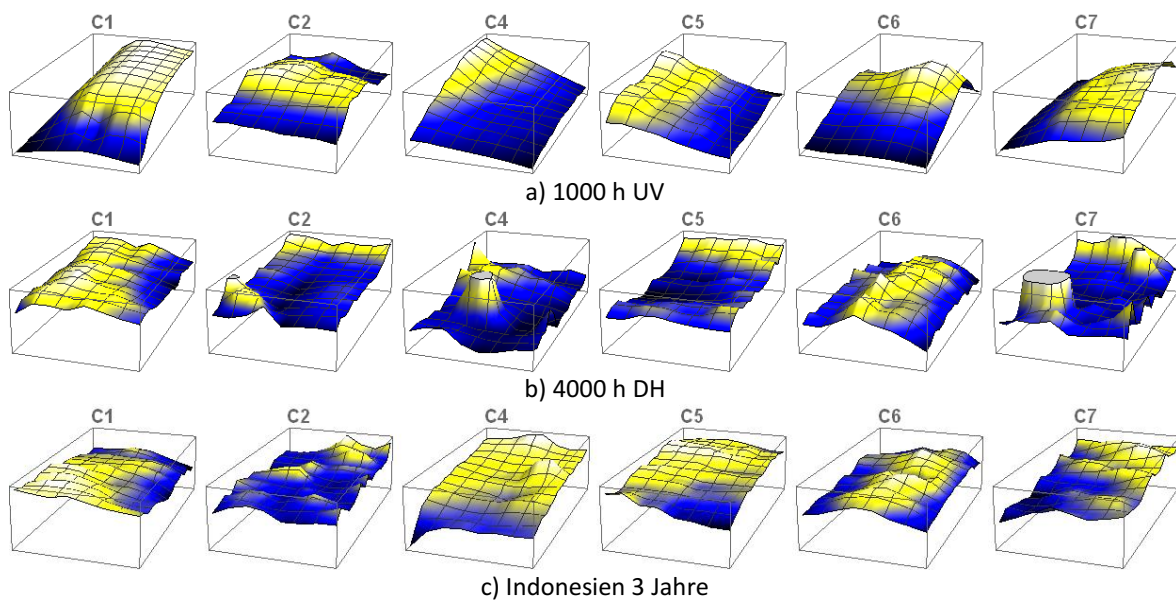


Abbildung 52: Verteilung der relativen Lumineszenzintensität auf Modulskaala, jeweils auf der Mitte der Zellen ermittelt und auf ein einheitliches Seitenverhältnis skaliert. Die Intensität (Z-Achse) aller Diagramme beginnt bei 0.

Die statistische Verteilung der Lumineszenzintensität auf Modulskaala der Module nach Freibewitterung und thermischer Alterung zeigt keine eindeutigen Hinweise auf eine Systematik. Eine Korrelation zu Parametern, wie der Verteilung der Temperatur auf dem Modul oder der aufstellungsbedingten Einstrahlung ist nicht auszuschließen. Während der Exposition wurden jedoch keine entsprechenden Daten erhoben, daher ist eine weitergehende Beurteilung nicht möglich [174].

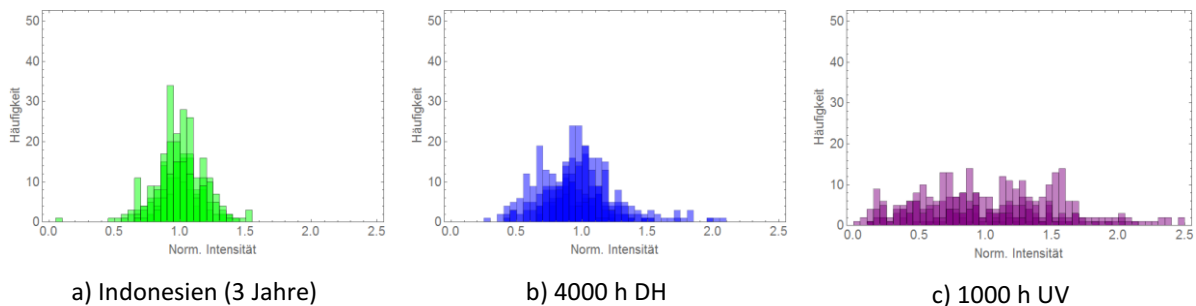


Abbildung 53: Häufigkeitsverteilung der Lumineszenzintensität der verschiedenen Bewitterungsarten der Module in Abbildung 52. Die verschiedenen Module sind in den Histogrammen überlagert dargestellt. Die Intensität wurde auf den arithmetischen Mittelwert normiert.

Die ortsabhängige Intensitätsänderung der UV gealterten Module muss als systematischer Effekt interpretiert werden. Die Annahme, dass intrinsische Moduleigenschaften eine Ursache hierfür sein können erscheint nicht naheliegend. Es gibt zwar einen Hinweis in der Literatur, dass unter Umständen das Vernetzungsmittel in EVA Folien auf der Skala der Rollenreite und -länge (Meter) nicht homogen verteilt sein kann [175]. Es ist jedoch nicht schlüssig, dies als wesentliche Ursache anzunehmen, da der Effekt dann auch bei anderen Alterungsarten zu erwarten wäre.

Möglicherweise kommen technische Ursachen in Frage: Sowohl die Regelung bzw. Kontrolle der Modultemperatur als auch der Strahlungseigenschaften der UV-Quelle bei beschleunigter UV-Alterung ist anspruchsvoll [82, 176] und in der Regel nicht orts aufgelöst. Wenn eine Inhomogenität der Strahlungsbelastung in Kombination mit einer inhomogenen Temperaturverteilung auftritt, können diese Effekte die Degradation synergetisch verstärken. Die von der IEC 61215 geforderte Homogenität der UV-Strahlung liegt bei $\pm 15\%$, wobei in realen UV-Kammern die Intensität innerhalb dieser

Grenzwerte nicht statistisch sondern durchaus systematisch über der bestrahlten Fläche variieren kann. Für die Modultemperatur wird in der IEC 61215 ein Wert von $60 \pm 5^\circ\text{C}$ gefordert. Da es sich bei diesen Grenzwerten der zulässigen Parameter nicht um Fehlerintervalle handelt, können Strahlung und Temperatur korrelieren, was aufgrund des Einflusses der Strahlung auf die Modultemperatur durchaus naheliegend ist. Kumuliert kann sich so die UV-Intensität um ca. 30 % und die Temperatur um 10 K auf der Fläche eines Moduls ändern, ohne die Bedingungen der Normprüfung zu verletzen.

Um zu beurteilen, ob Norm-konforme, aber inhomogene Bedingungen die beobachtete Lumineszenzänderung von einer Größenordnung verursachen können, wird im Folgenden versucht, die Größenordnung der Auswirkung der Änderung von Temperatur und UV-Intensität auf die Degradation von PV-Modulen abzuschätzen.

Zur Abschätzung des Temperatureinflusses wird die Beschleunigung der Alterung auf Basis einer Arrhenius-Kinetik betrachtet. Ein der Literatur nach plausibler Wertebereich der apparenten Aktivierungsenergien umfasst allerdings einen großen Wertebereich von 11 kJ/mol bis über 140 kJ/mol: Ein Wert von 11 kJ/mol wurde aus der Änderung des Yellowness-Index von Glas/EVA/Rückseitenfolie Laminaten bestimmt [177], ca. 20 kJ/mol wurde auf Basis der Auswertung verschiedener Literaturquellen zur Vergilbung berichtet [178]. Leistungsmessungen an PV-Modulen nach UV-Alterung bei verschiedenen Temperaturen ergaben einen Wert von ca. 23 kJ/mol [7]. Für die Produktion von Essigsäure wurde von Kempe et al. eine apparente Aktivierungsenergie von 90 kJ/mol berichtet [126], Kempe und Wohlgemuth treffen allerdings für Simulationsrechnungen keine genaue Festlegung einer Aktivierungsenergie und führen an, dass plausible Werte im Bereich von chemischen Degradationsprozessen von Polymeren von 70 bis 140 kJ/mol liegen, aber auch Werte für diffusionsbegrenzte Prozesse von 25 bis 75 geeignete Werte sein können [80]. Berechnet man aus den Extremwerten die Beschleunigungsfaktoren für einen Temperaturunterschied von 65°C gegenüber 55°C kommen Werte zwischen 1,1 und 5 in Betracht.

Über den Zusammenhang eines Beschleunigungsfaktors mit der UV-Intensität I wird allgemein angenommen, dass eine Proportionalität zu I^q besteht; q ist ein materialabhängiger Parameter und meist kleiner als 1. Werte speziell für EVA in PV-Modulen konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Zur Abschätzung einer plausiblen Größenordnung werden an dieser Stelle Werte auf Basis verschiedener Polymere angesetzt: Allgemein streuen diese im Bereich von 0,5 bis 1 [179, 180]. Aus Absorptionsmessungen an EVA von Shioda [178] kann ein linearer Zusammenhang zu Beginn der Alterung abgeschätzt werden. Ähnliches findet sich für PVC in der Literatur [181], bei PP wird eine Abhängigkeit der Oxidationsrate von der Quadratwurzel der Lichtintensität berichtet [182]. Abweichend hiervon führen Gonzales et al. aus, dass die UV-Intensitätsabhängigkeit der Vergilbung von EVA die konkurrierenden Prozesse von Vergilbung und photooxidativem Ausbleichen berücksichtigen muss. So ergibt sich eine kompliziertere, nicht-lineare Abhängigkeit von der UV-Intensität [183], die jedoch mangels geeigneter Literaturdaten nicht belastbar berücksichtigt werden kann.

Zusammengenommen können Norm-konforme, aber inhomogene Bedingungen bei beschleunigter UV-Alterung auftreten, für die, unter Berücksichtigung einer möglichen Änderung der UV-Intensität von 30 % und einer Temperaturänderung von 10 K ein Unterschied in der Beschleunigung der Alterung von bis zu einem Faktor 8 zwischen den Extremwerten abgeschätzt werden kann. Die in der Literatur gefundenen Werte, die Basis dieser Abschätzung sind, wurden allerdings mit verschiedenen Untersuchungsverfahren bestimmt. Insofern kann nicht eindeutig beurteilt werden, inwieweit dies auf die Entwicklung der Lumineszenz übertragbar ist.

Auf Basis der Abschätzung kann nicht ausgeschlossen werden, dass inhomogene Bedingungen in der Kammer die wesentliche Ursache für die starke Variation der Lumineszenzintensität auf Modulskaala sein könnten. Die Tatsache, dass die Module des Herstellers C2 eine geringere Inhomogenität aufweisen, kann als Hinweis auf einen Zusammenhang zur UV-Intensität gedeutet werden: Da das Ceralthige Glas dieser Module die UV-Belastung des Polymers verringert, kann vermutet werden, dass auch die Auswirkungen inhomogener Strahlungsverteilung geringer ausfallen.

4.6 Untersuchung der Spektralinformation

4.6.1 Vergleich verschiedener Alterungsverfahren

In diesem Abschnitt werden die Lumineszenzspektren der verschiedenen gealterten Module der verschiedenen Hersteller verglichen. Hierfür werden die Zeilenscans (s. Abschnitt 4.3.2) ausgewertet, die mit verschiedenen Anregungsleistungen aufgenommen wurden. Für den Vergleich der Spektralform werden die Spektren der niedrigsten Anregungsleistung dargestellt, die eine Gesamtintensität von über 10^6 Counts aufweisen. Damit ist die Spektralform trotz der nichtlinearen Intensitätsaufnahme des Spektrometers qualitativ vergleichbar. Die Spektren wurden auf der Mitte einer Zelle ermittelt, die nicht am Rand des Moduls lag und keine besonderen Auffälligkeiten aufwies.

4.6.1.1 Beschleunigte Bewitterung

Der qualitative Spektralverlauf der Lumineszenz weist deutliche Unterschiede zwischen den beschleunigten Alterungsverfahren auf. In Abbildung 54 sind die auf das jeweilige Maximum normierten Spektren der beschleunigten Bewitterungsverfahren der Module des Herstellers C5 dargestellt. Die Spektren der H und DH gealterten Module zeigen eine Emission, deren Maximum im Bereich 450 - 480 nm liegt. Die Spektren der Module die beschleunigter Bewitterung mit UV-Strahlung ausgesetzt wurden zeigen ein breiteres Emissionsspektrum, das im roten Spektralbereich bis zu ca. 700 nm reicht.

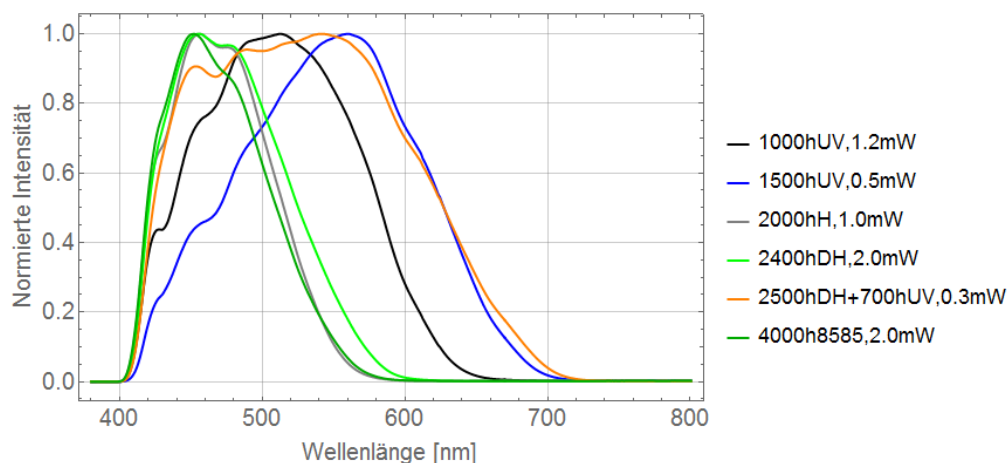


Abbildung 54: Lumineszenzspektren nach beschleunigter Alterung der Module des Herstellers C5, auf der Mitte der Zelle aufgenommen.

Die Spektren der Module der Hersteller C2, sowie C4-C7, sind in Abbildung 55 dargestellt¹⁴. Es kann bei allen Herstellern übereinstimmend beobachtet werden, dass sich zwei Gruppen von Spektren unterscheiden lassen: Zum einen Spektren von Proben nach nur-thermischer (H und DH) Alterung, zum anderen Spektren von Modulen, die UV-Strahlung ausgesetzt wurden. Bei allen Modulen ist eine relative Zunahme der Lumineszenz im langwelligen Bereich zu beobachten, wenn diese unter UV-Einfluss gealtert wurden.

Nur bei den Modulen nach 1500 h UV-Alterung ist ein deutliches Maximum der Lumineszenz im Bereich von ca. 500 - 550 nm zu beobachten, die Spektren der Module nach der 1000 h UV/DH sowie der sukzessiven DH+UV-Alterung zeigen nicht immer ein eindeutiges Maximum. Tendenziell zeigen die Spektren der 1500 h UV gealterten Proben ein gegenüber der 1000 h UV gealterten Proben rotverschobenes Spektrum. Die Proben aus sukzessiver beschleunigter DH+UV-Alterung zeigen ein

¹⁴ Es wurden keine beschleunigt gealterten Module des Herstellers C3 untersucht. Die Module des Herstellers C1 konnten aufgrund der insgesamt sehr hohen Lumineszenzintensität nicht mit variierter Anregungsleistung untersucht werden. Für diese Hersteller existieren daher keine Daten, die mit denen der anderen Hersteller vergleichbar sind.

breites Spektrum welches im kurzwelligen Bereich eine relativ größere Intensität als die rein 1500 h UV gealterten Proben aufweist.

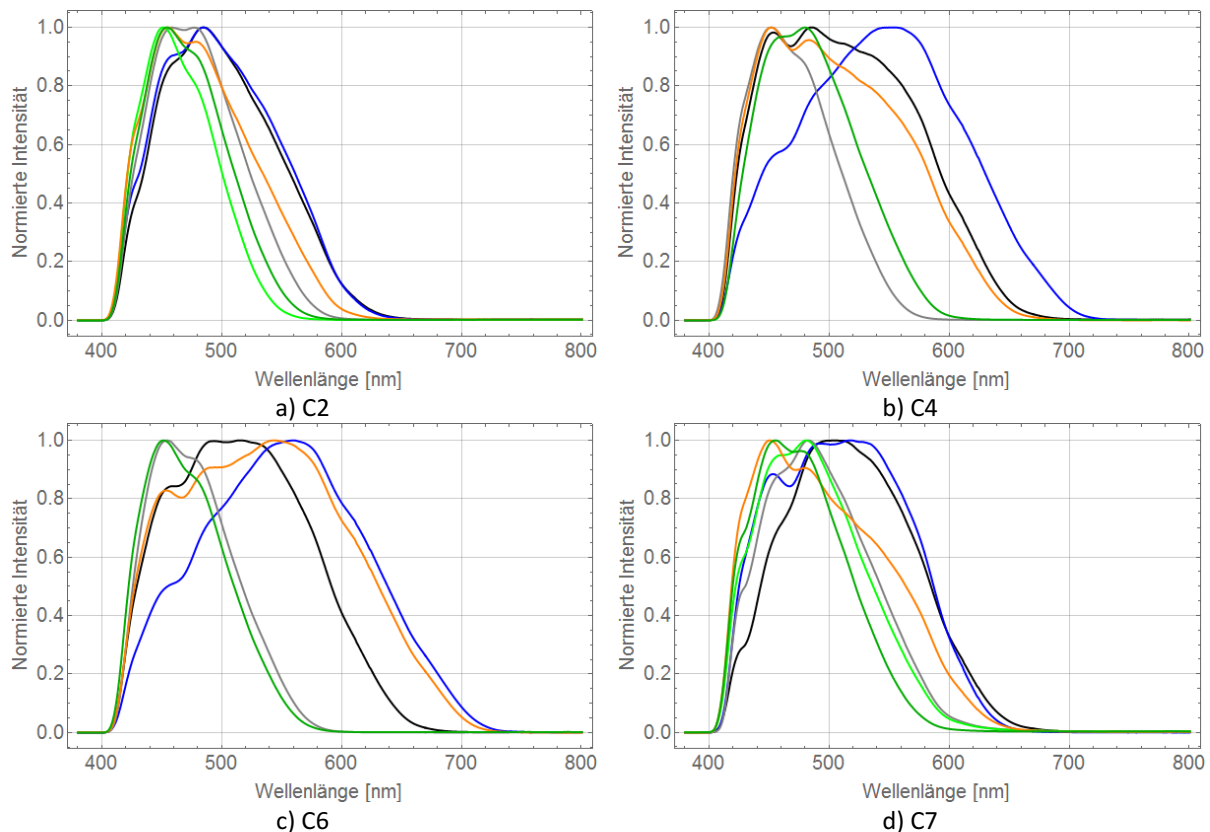


Abbildung 55: Übersicht der Spektren nach beschleunigter Alterung der Module der Hersteller C2, C4, C6 und C7, aufgenommen über der Mitte der Zelle. Die Farbzugehörigkeit entspricht der Abbildung 54, die Anregungsleistungen sind nicht im Detail aufgeführt.

Es ist zu festzustellen, dass die Spektren der Module des Herstellers C2 insgesamt eine deutlich geringere Intensitätszunahme im langwelligem Spektralbereich aufweisen, als dies bei den Modulen der übrigen Hersteller der Fall ist. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Tatsache, dass über das bei diesem Hersteller verwendete Frontglas bekannt ist, dass zur Erhöhung der UV-Absorption als Frontglas Cer-haltiges Glas eingesetzt wurde. Es kann somit angenommen werden, dass die Strahlungsbelastung des Einbettungsmaterials deutlich geringer als bei den übrigen Herstellern ausfällt. Von den Modulen des Herstellers C7 liegen keine Informationen zu besonderen Eigenschaften des Frontglases vor, jedoch zeigen sie ebenfalls eine etwas geringere Intensitätszunahme im roten Spektralbereich der Lumineszenzspektren der UV gealterten Module.

4.6.1.2 Freibewitterung

Die Lumineszenzspektren der freibewitterten Module aller Hersteller zeigen eine breite Emissionsbande im Bereich von der Filterkante bei ca. 400 nm bis ca. 650 nm (Abbildung 56 und Abbildung 57). Ein Maximum der Emission ist im Bereich um 480 - 550 nm zu beobachten. Besonders große Ähnlichkeit zeigen die Spektren der Freibewitterten Module mit denen von Modulen aus der UV/DH kombinierten und sequentiellen beschleunigten DH+UV-Alterung.

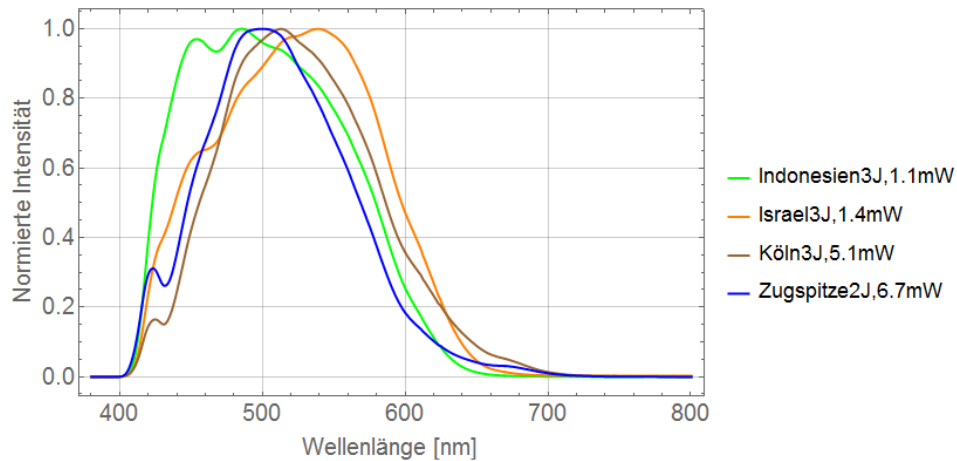


Abbildung 56: Lumineszenzspektren nach 3 Jahren Freibewitterung der Module des Herstellers C5, auf der Mitte der Zelle aufgenommen.

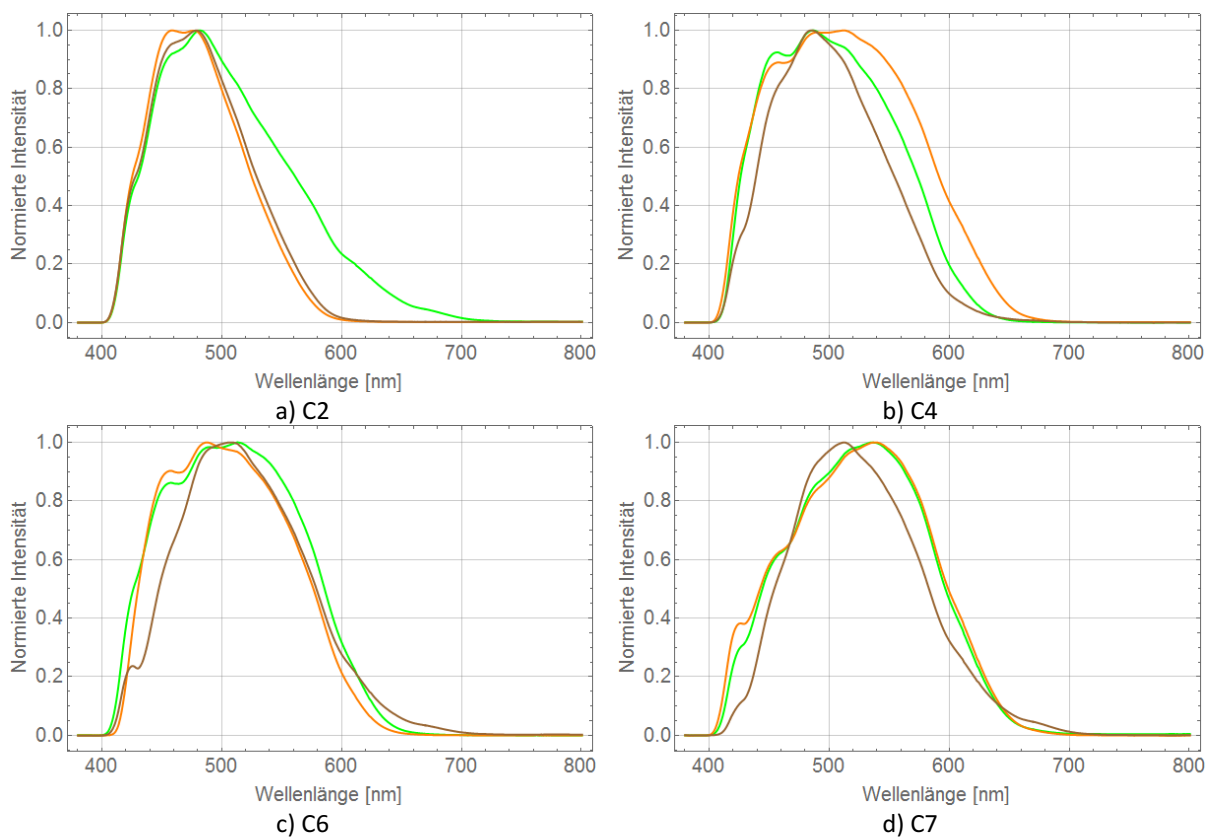


Abbildung 57: Spektren der Module der Hersteller C2, C4, C6 und C7, nach 3 Jahren Freibewitterung, aufgenommen über der Mitte der Zelle. Die Farbuordnung entspricht der Abbildung 54.

Ein systematischer Zusammenhang quantitativer Parameter, z.B. der Breite der Emission sowie der spektralen Lage, zu dem jeweiligen Freibewitterungsstandort lässt sich nicht Herstellerübergreifend einheitlich ableiten. Lediglich die spektrale Breite der Emission der Module vom Freibewitterungsstandort Köln ist tendenziell schmäler als die der Standorte Indonesien und Israel. Die Module des Herstellers C2 bilden hinsichtlich der Freibewitterung wieder eine Ausnahme, die Spektren der freibewitterten Module unterschieden sich deutlich weniger von den thermisch gealterten Modulen.

4.6.2 Ortsabhängige Veränderung

In diesem Abschnitt wird die Frage behandelt, inwieweit spektrale Veränderungen in der ortsabhängigen Verteilung der Lumineszenz beobachtet werden können.

Zunächst wird die Spektralform qualitativ auf eine Ortsabhängigkeit hin untersucht. Hierfür werden die Spektren auf einer Zelle entsprechend der Symmetrie der Intensitätsmuster vom Rand zur Mitte dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Gesamtintensität ist es für den Vergleich der Spektren notwendig die Intensität, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, zu linearisieren.

Um ortsabhängige spektrale Veränderungen zu erkennen werden die Spektren auf einen Parameter (spektraler Schwerpunkt) reduziert. In einer Falschfarbendarstellung der räumlichen Verteilung eignet sich dieser zur Identifikation spektral auffälliger Bereiche.

Ortsabhängige Intensitätsprofile werden bei verschiedenen Wellenlängen untersucht, da diese Darstellung unabhängig von der spektralen Empfindlichkeit des Spektrometers ist. So kann eine spektrale Veränderung der Intensitätsprofile identifiziert werden.

4.6.2.1 Beschleunigte Alterung

Die Spektren der thermisch beschleunigt gealterten Module zeigen qualitativ zunächst keine deutliche Veränderung der Spektralform in Abhängigkeit des Abstandes vom Zellrand, s. Abbildung 58.

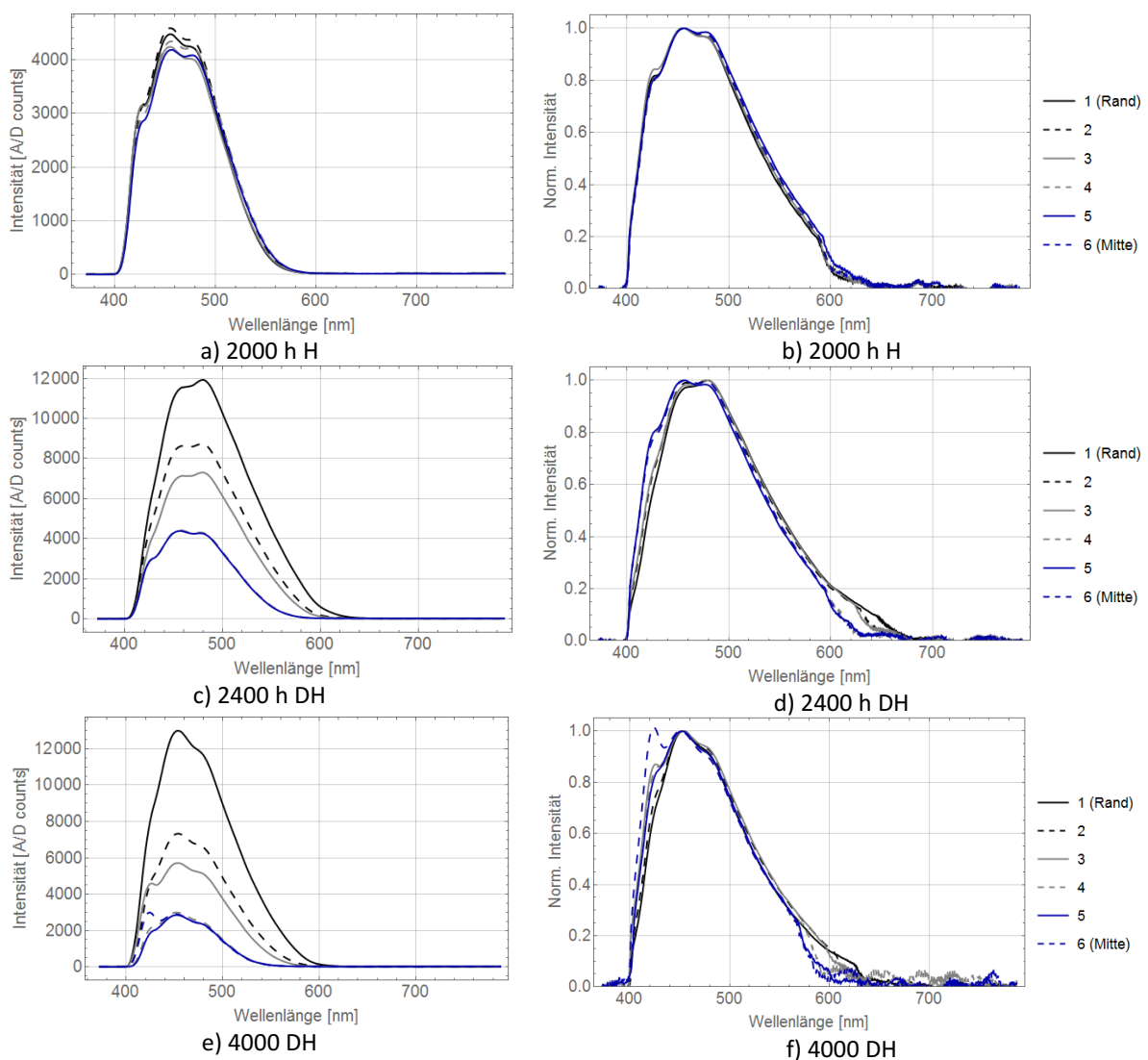


Abbildung 58: Lumineszenzspektren der thermisch gealterten Proben des Herstellers C5, vom Rand zu Mitte einer Zelle in regelmäßigen Abständen, jeweils gemittelt über einen Bereich von ca. 0,5 x 1 cm. Linke Spalte: Darstellung der Messdaten, rechte Spalte: Auf das Maximum normierte Spektren, mit Linearitätskorrektur entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.2.3.

Das 2000 h H gealterte Modul zeigt keine systematische Veränderung der Spektren in Abhängigkeit von der Position auf der Zelle. Die DH gealterten Module (Abbildung 58 c-f) zeigen eine leichte

Veränderung, es wird eine Emission um 420 nm beobachtet, deren relative Intensität tendenziell zur Mitte der Zelle zunimmt. Eine genaue Auswertung ist an dieser Stelle nicht möglich, da das Signal im kurzwelligen Bereich durch den Langpassfilter abgeschnitten wird. Die Spektren der beschleunigt UV gealterten Module in Abbildung 59 zeigen keine qualitative Veränderung der Spektralform im Plateaubereich (an den Positionen 3 bis 6). Das Spektrum im lumineszenzarmen Bereich, sofern eine messbare Intensität vorhanden ist, unterscheidet sich deutlich von den übrigen Spektren. Zur Bewertung dieses Fakts muss beachtet werden, dass wegen der geringen Intensität der Lumineszenz im Randbereich auch nach der Intensitätskorrektur die Spektren quantitativ nicht mit den Spektren im Plateaubereich vergleichbar sind. Das Spektrum am Rand des 1500 h UV gealterten Moduls in Abbildung 59 zeigt keine messbare Emission im Bereich 450 nm bis 550 nm.

Eine klare Ausnahme bilden die konsekutiv DH und UV gealterten Module, bei denen vom Rand zur Mitte der Zelle eine deutliche spektrale Veränderung feststellen ist. Die Intensität nimmt im Bereich um 550 nm zum Zellrand hin stärker zu, als bei kürzeren Wellenlängen. In dieser Hinsicht besteht eine gewisse Ähnlichkeit zu dem Modul nach 4000 h DH, dass ein Signal um 420 nm zeigt, welches ebenfalls tendenziell zur Zellmitte hin relativ zunimmt.

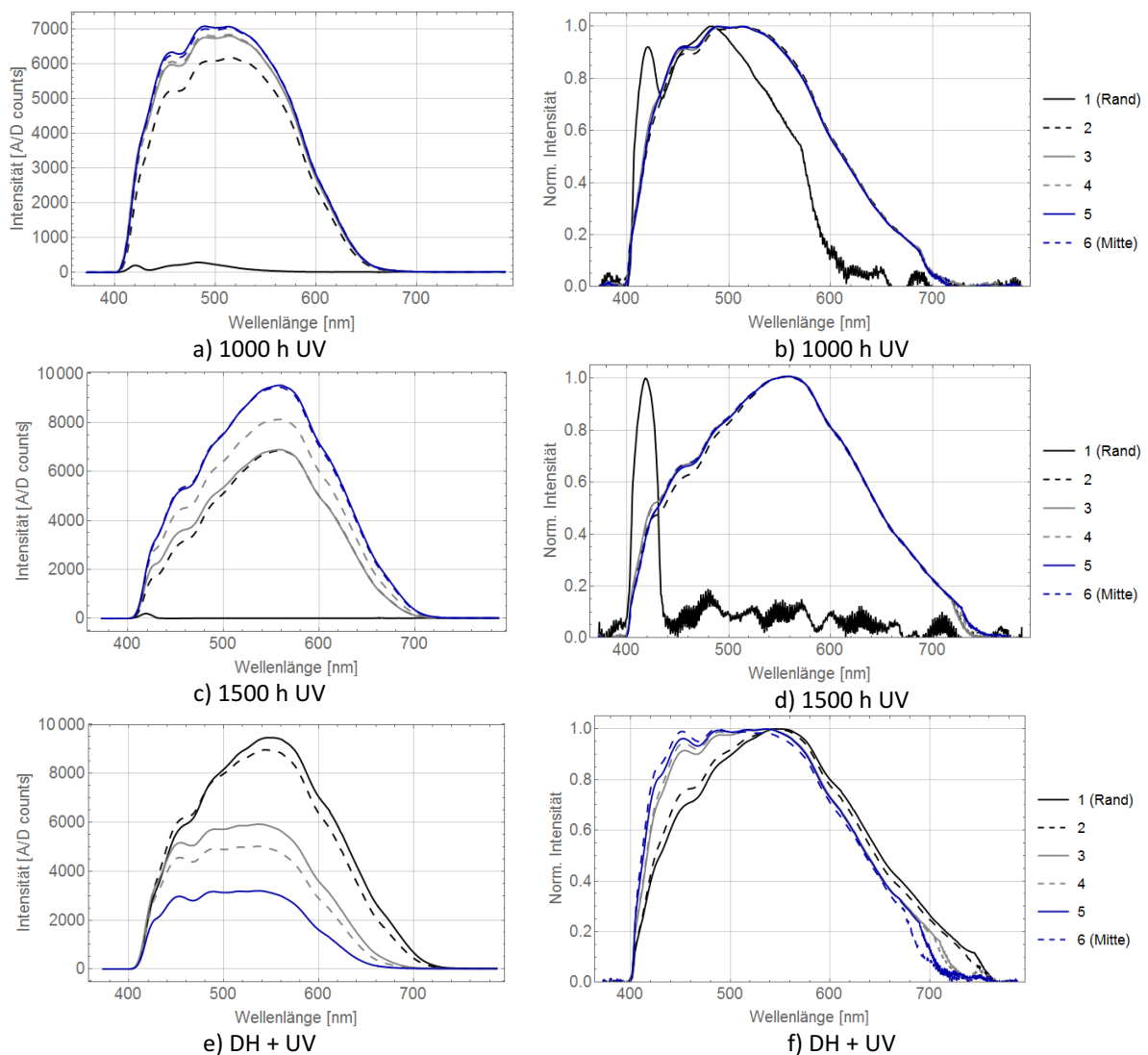


Abbildung 59: Lumineszenzspektren der UV gealterten Proben des Hersteller C5 vom Rand zu Mitte einer Zelle in regelmäßigen Abständen, jeweils gemittelt über einen Bereich von ca. 0,5 x 1 cm. Linke Spalte: Darstellung der Messdaten, rechte Spalte: Auf das Maximum normierte Spektren, mit Linearitätskorrektur nach Abschnitt 3.2.3.

Um eine Ortsabhängigkeit der Spektren sowohl auf Zell- als auch auf Modulska zu veranschaulichen, wird eine grobe Betrachtung anhand eines gewichteten Mittelwerts gemäß

$$\overline{\lambda_g} = \frac{1}{\sum a_\lambda} \sum a_\lambda \cdot \lambda \quad \text{Formel 4-1}$$

dargestellt, $\overline{\lambda_g}$ kann als spektraler Schwerpunkt interpretiert werden, a_λ ist die Intensität bei der jeweiligen Wellenlänge λ . Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Spektrum durch den Langpassfilter bei 400 nm im kurzwelligen Bereich abgeschnitten wird und der Parameter keine absolute Beschreibung des Emissionsspektrums darstellt. Ziel der Darstellung ist nur, Spektralveränderungen orts aufgelöst sichtbar zu machen. Die in Abbildung 60 dargestellte 2-dimensionale Verteilung des spektralen Schwerpunktes zeigt deutlich den unterschiedlichen Einfluss von thermischer und UV-Alterung. Die H und DH gealterten Proben zeigen insgesamt einen kurzwelligeren spektralen Schwerpunkt als die UV gealterten Proben, das DH+UV gealterte Modul zeigt eine starke Inhomogenität dieses Parameters.

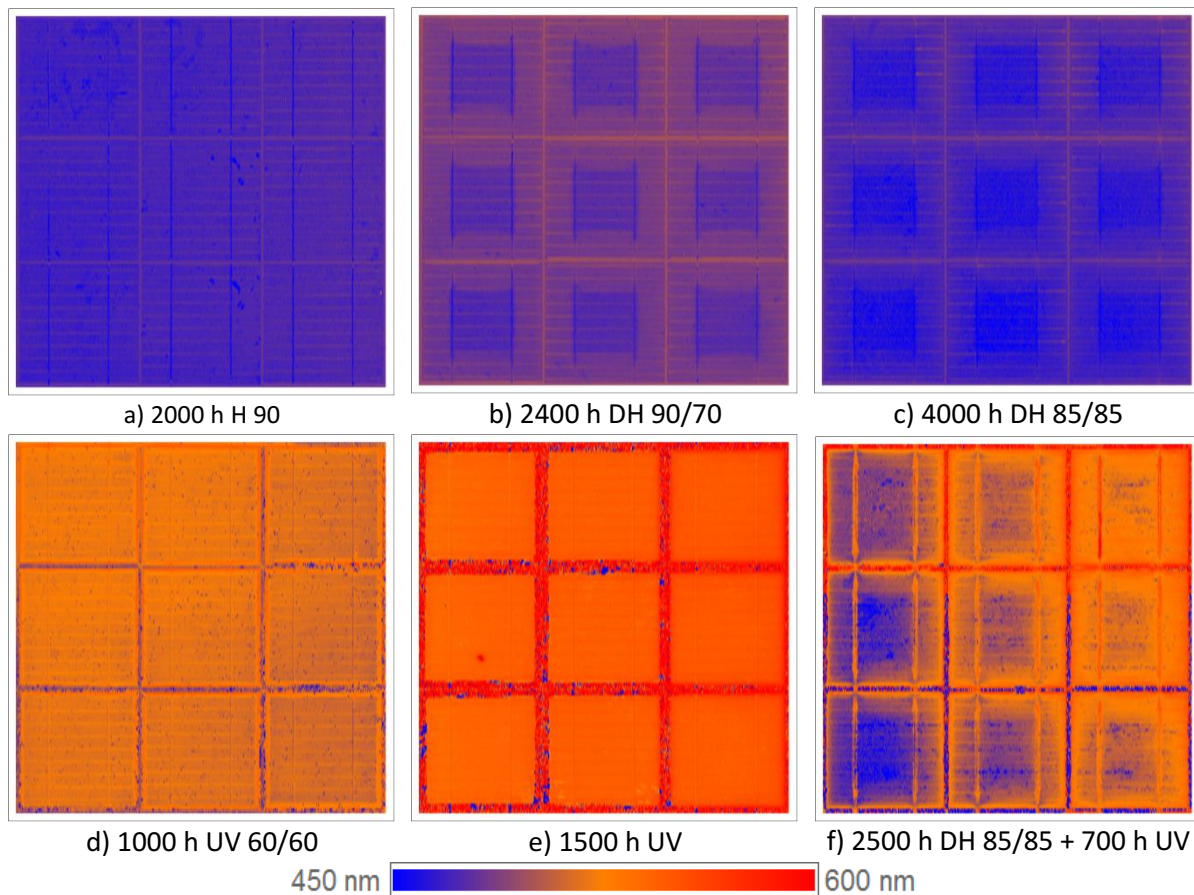


Abbildung 60: 2-dimensionale Verteilung des spektralen Schwerpunktes beschleunigt gealterter Module (C5).

Die DH gealterten Module zeigen eine leichte Verschiebung des spektralen Schwerpunktes zu kürzeren Wellenlängen mit zunehmendem Abstand vom Zellrand. Die UV gealterten Module zeigen im Plateaubereich einen konstanten spektralen Schwerpunkt. Aufgrund der geringen Intensität in den lumineszenzarmen Randbereichen ist der Wert des spektralen Schwerpunktes dort nicht sinnvoll zu interpretieren. Das DH+UV gealterte Modul zeigt eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen von der Mitte zum Rand der Zellen sowie vom linken zum rechten Bildausschnitt. In dieser Hinsicht besteht tendenziell eine Korrelation zur Gesamtintensität (gleicher Bildausschnitt wie in Abbildung 47, die Aussage gilt für das gesamte Modul).

Um die Profile der Lumineszenz bei verschiedenen Wellenlängen genauer zu vergleichen, ist in Abbildung 61 die korrigierte Lumineszenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen über einer Zeile in der Mitte einer Zelle sowohl absolut als auch normiert dargestellt. Normiert wurde auf den

Mittelwert der Intensität im Bereich zwischen den Busbars. Die Profile der Wellenlängen im Bereich von 440 bis 542 nm des DH gealterten Moduls sind qualitativ gleich. Eine leichte Zunahme der relativen Intensität am Rand ist mit zunehmender Wellenlänge kann bemerkt werden, ob diese signifikant ist kann nicht eindeutig bejaht werden.

Demgegenüber treten bei dem UV und DH+UV gealterten Modul deutliche Unterschiede in der Profilform in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf. Das UV gealterte Modul zeigt im Übergangsbereich vom lumineszenzarmen Randbereich zum Plateaubereich eine relativ stärkere Abnahme bei kürzeren Wellenlängen und einen mit zunehmender Wellenlänge steileren Kantenverlauf. Dies ist als schmaler Rand mit leichter Rotverschiebung des spektralen Schwerpunktes in Abbildung 60 an allen Zellen sichtbar. Das DH+UV gealterte Modul zeigt, wie in Abbildung 60 bereits als Verschiebung des spektralen Schwerpunktes sichtbar, eine Zunahme der relativen Intensität bei längeren Wellenlängen zum Rand der Zelle hin.

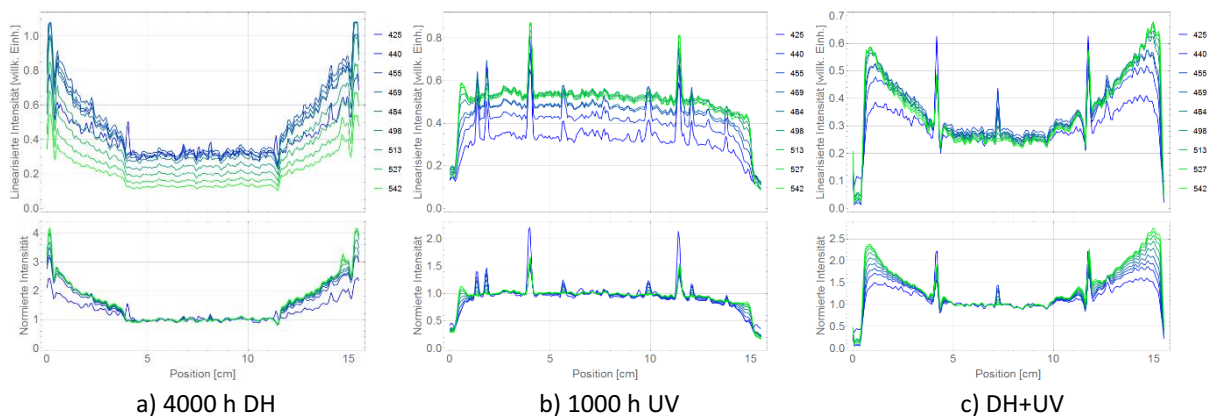


Abbildung 61: Intensitätsprofile über eine Zeile in der Mitte einer Zelle der Module des Herstellers C5 bei verschiedenen Wellenlängen (Legenden in Nanometer).

4.6.2.2 Freibewitterung

Die ortsabhängige Veränderung der Spektren der freibewitterten Module des Herstellers C5 (Abbildung 62) zeigen, ähnlich wie die homogen beschleunigt gealterten Module, keine qualitative Änderung der Spektralform innerhalb des Plateaubereichs. Eine Änderung der Spektralform wird beim Übergang vom lumineszenzarmen Randbereich zum Plateaubereich beobachtet. Die Spektren im Randbereich können aufgrund der geringen Intensität der Lumineszenz nur sehr eingeschränkt mit den Spektren im Plateaubereich verglichen werden, da der Dynamikumfang des Spektrometers hierfür nicht ausreicht.

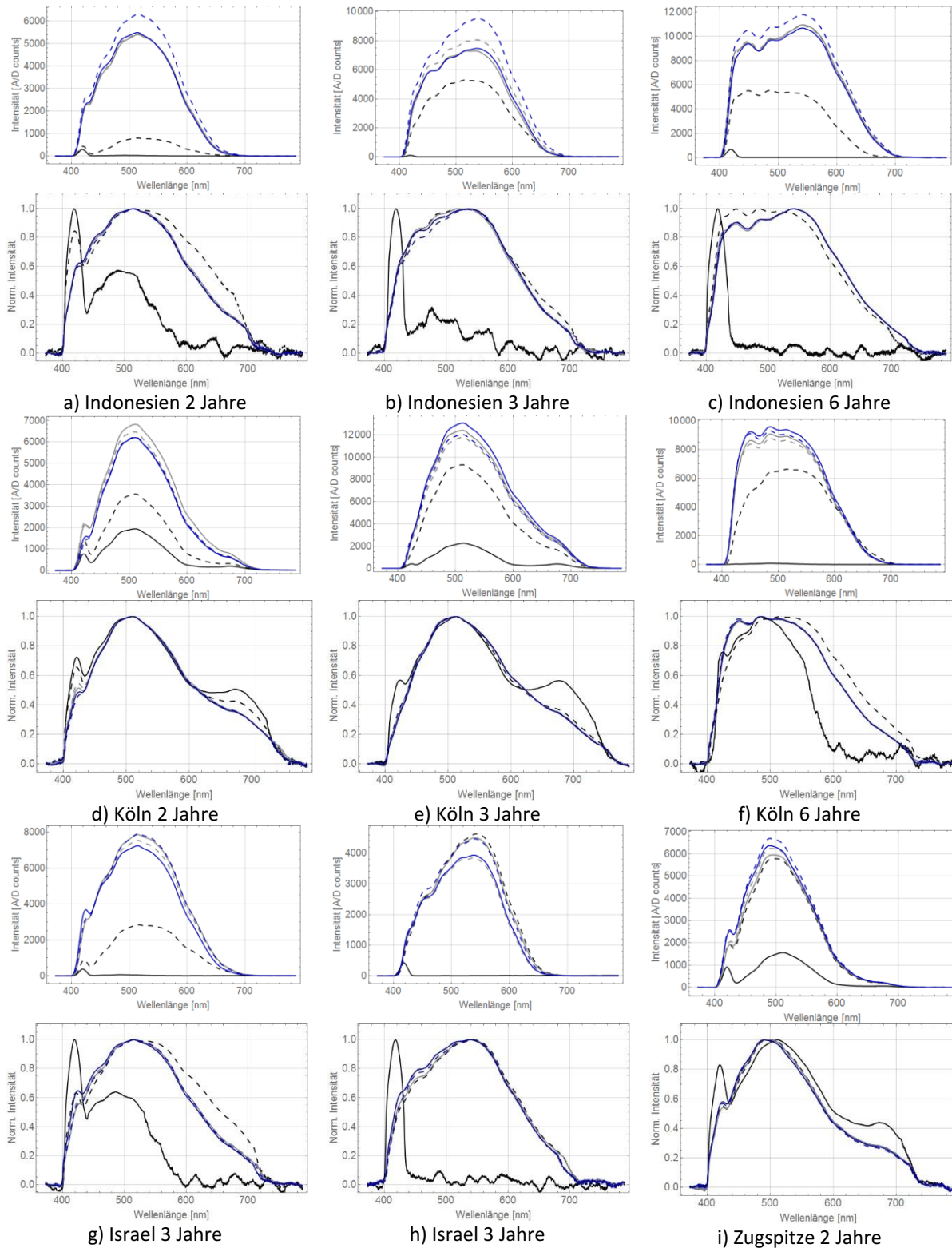


Abbildung 62: Lumineszenzspektren der freibewitterten Module des Herstellers C5. Farbzueordnung wie in Abbildung 59. Jeweils dargestellt sind die Messdaten (obere Diagramme) und die normierten und intensitätslinearisierten Spektren (untere Diagramme). Die Spektren am Rand (schwarz) liegen bei allen Modulen im lumineszenzarmen Bereich.

In Abbildung 63 sind die spektralen Intensitätsprofile der freibewitterten Module aus Köln und Indonesien der Hersteller C5 und C7 einander beispielhaft gegenübergestellt. Bei den in Köln exponierten Modulen ist bei beiden Herstellern keine deutliche spektrale Abhängigkeit der Intensitätsprofile von der Position auf der Zelle zu beobachten. In Indonesien hingegen sind deutliche

Unterschiede zu beobachten. Bei größeren Wellenlängen ist ein steilerer Kantenverlauf am Übergang vom lumineszenzarmen Rand zum Plateaubereich zu beobachten, der bei dem Modul des Herstellers C5 im Vergleich zum Modul des Herstellers C7 gering ist. Bei dem Modul des Herstellers C7 ist eine deutliche Überhöhung der Intensität bei längeren Wellenlängen gegenüber der Intensität in der Zellmitte zu beobachten.

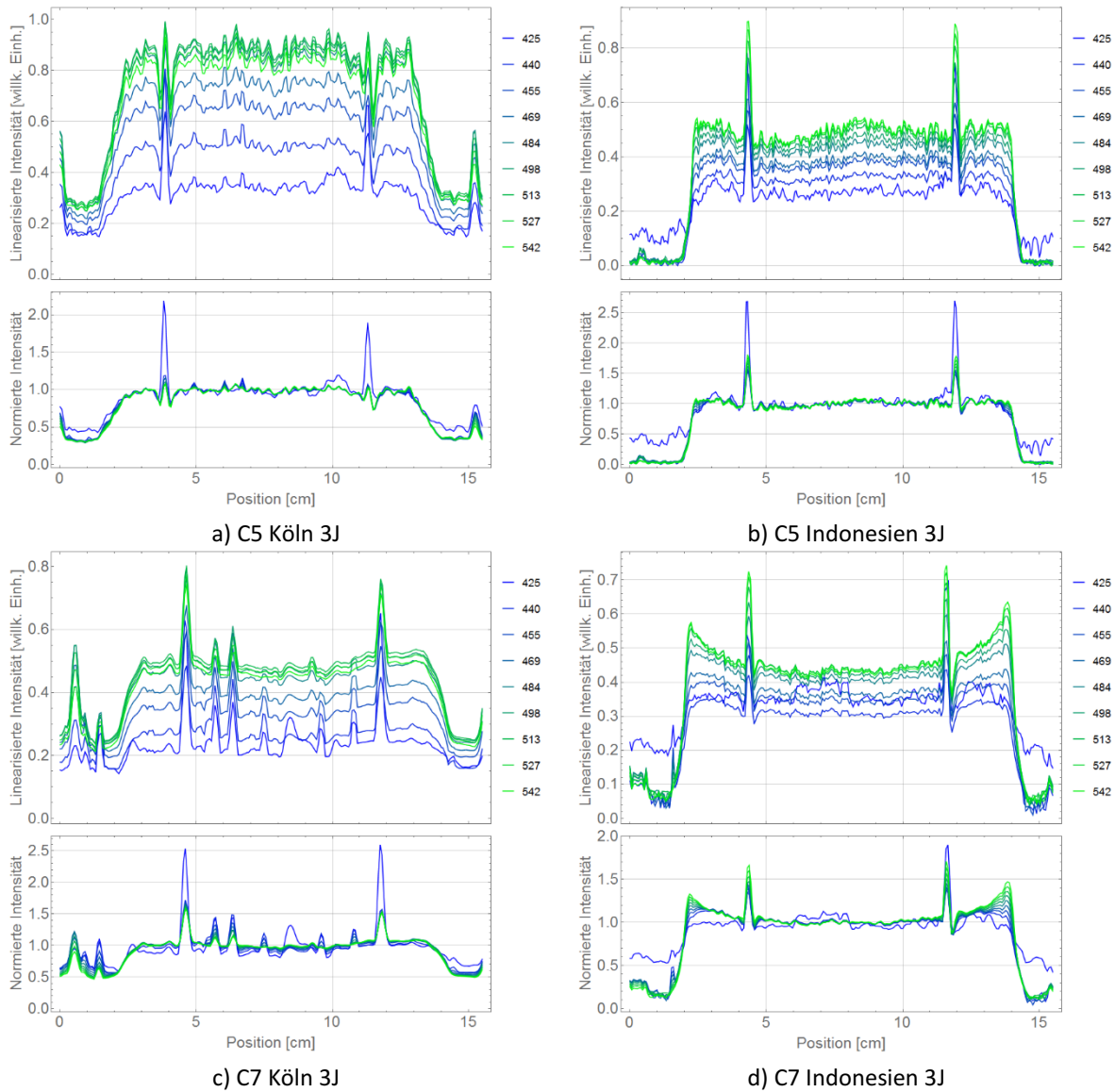


Abbildung 63: Intensitätsprofile über einer Zelle bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer).

4.7 Untersuchung von ungealterten Modulen

Die Lumineszenzmessung an ungealterten Modulen konnte im Rahmen des PVZ Projektes nur an zwei Modulen der Hersteller C5 und C6 durchgeführt werden. Die Untersuchung des Referenzmoduls des Herstellers C5 wird an dieser Stelle beispielhaft diskutiert. Für die ungealterten PV-Module der Hersteller C5 und C6 gilt grundsätzlich, dass die Gesamtintensität im Vergleich zu allen gealterten Modulen deutlich geringer ist.

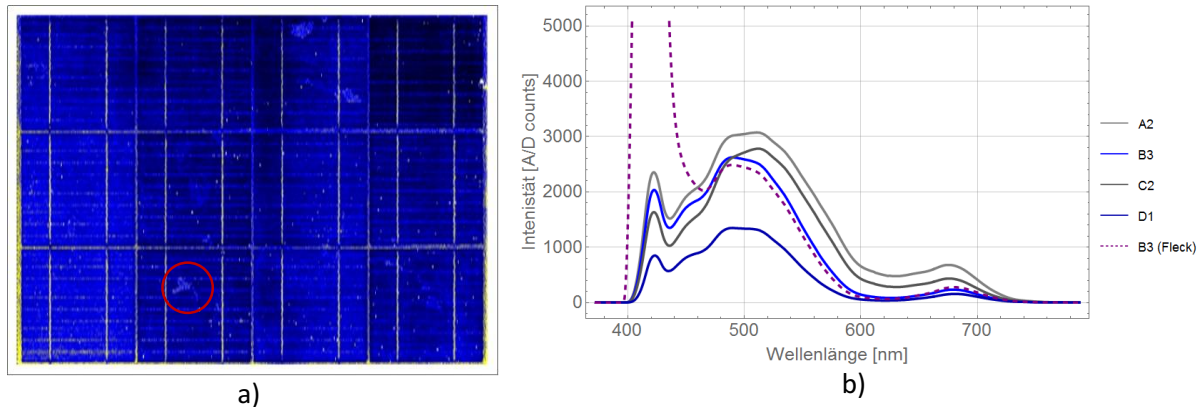


Abbildung 64: a) Verteilung der Gesamtintensität der Lumineszenz eines Ausschnittes des Referenzmoduls C5. b) auf der Mitte der jeweiligen Zelle in a) gemittelte Spektren und über dem auffälligen Fleck der Zelle B3 (roter Kreis in a). Aufgenommen mit 7,0 mW Anregungsleistung.

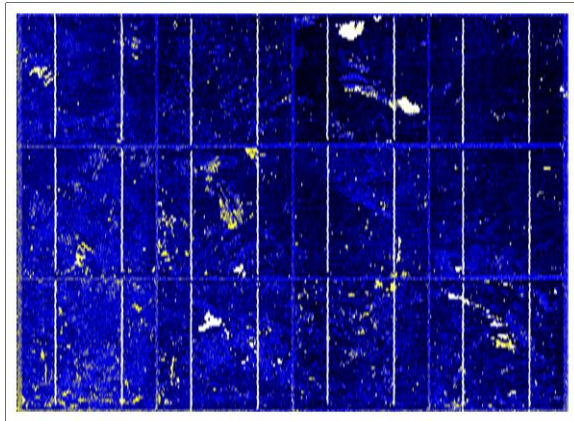
In den Spektren des ungealterten Moduls treten lokale Emissionsmaxima um 420 nm, um 500 nm und um 680 nm auf (Abbildung 64 b). Eine Betrachtung der orts aufgelösten Lumineszenzintensität bei 420 nm und 680 nm zeigt, dass die Muster der ortsabhängigen Verteilung sehr verschieden sind (Abbildung 65 a und b). das Muster der Intensität bei 500 nm ist nicht dargestellt, es unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der Gesamtintensität.

Bei 420 nm ist ein fleckiges Muster zu beobachten. Auf den besonders hellen Flecken (beispielhaft rot eingekreist in Abbildung 64 a) ist ein intensives Signal im kurzwelligen Bereich zu beobachten, das vom Filter abgeschnitten wird und bis ca. 440 nm das Spektrum dominiert. Die spektrale Form der Emission um 500 nm unterscheidet sich qualitativ nicht von den Lumineszenzspektren, die außerhalb des Flecks auf der Zelle B3 beobachtet werden. Ein lokales Signalmaximum um 420 nm wird auf allen Zellen beobachtet. Ebenso sind in der Literatur Lumineszenzspektren von EVA-Folien zu finden, die im Spektralbereich um 420 nm ein lokales Maximum der Emission aufweisen [184]. Es erscheint jedoch nicht naheliegend, zu vermuten, dass das fleckige Muster auf eine EVA Emission zurückzuführen ist.

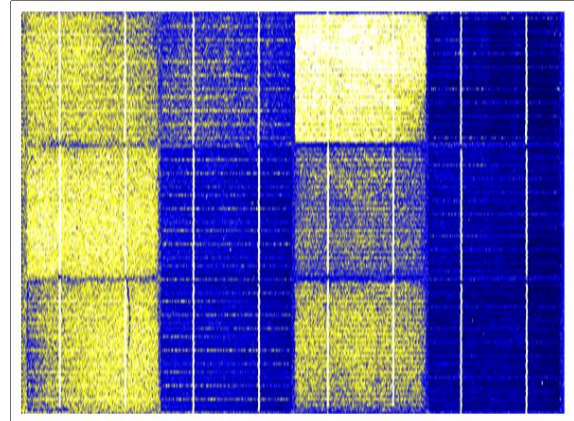
Vielmehr legt das Muster der fleckigen Bereiche aufgrund der Form der Flecken nahe, dass eine Korrelation zur Struktur der polykristallinen Zelle existieren könnte. Übereinstimmende Muster sind jedoch weder auf einem Foto des gleichen Ausschnittes, noch in der zugehörigen EL-Aufnahme zu sehen, so dass eine unmittelbare Bestätigung dieser Annahme anhand der Daten nicht möglich ist. Allerdings widerlegt die Abweichung der Lumineszenzmuster von den auf dem Foto sichtbaren Strukturen diese Annahme auch nicht, da die optischen Eigenschaften der Zelloberfläche mit der Beleuchtung variieren können [185], so dass der Zusammenhang an dieser Stelle nicht abschließend aufgeklärt werden kann.

In der Verteilung der Lumineszenz um 680 nm (Abbildung 65 b) ist eine Systematik zu erkennen: Die in den Strings aufeinanderfolgenden Zellen verhalten sich jeweils ähnlich. Diese Beobachtung gilt auch für die an dieser Stelle nicht dargestellten Zellen des Moduls. An zufälligen Stellen kommt es dazu, dass sich benachbarte Zellen plötzlich unterscheiden. In Abschnitt 3.2.4 wurde darauf hingewiesen, dass eine Lumineszenz von Solarzellen in diesem Wellenlängenbereich beobachtet werden kann. Möglicherweise kommt es bei verschiedenen Zellen zu leichten Intensitätsunterschiede dieser

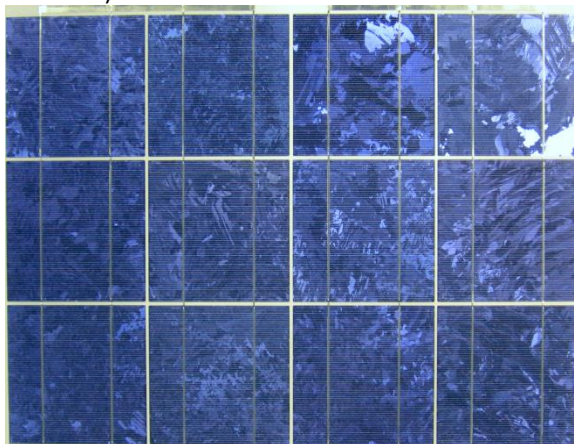
Lumineszenz. Es liegt weiterhin nahe anzunehmen, dass die Zellen eines Batches sich eher ähnlich sind. Innerhalb eines Strings werden Zellen des gleichen Batches mit größerer Wahrscheinlichkeit nacheinander verarbeitet. So sind die aufeinanderfolgenden Zellen ähnlich, an zufälligen Stellen innerhalb eines Strings grenzen diese an Zellen eines anderen Batches und die Lumineszenz der Zelle unterscheidet sich abrupt von der daneben befindlichen. Insofern sprechen an dieser Stelle sowohl die Spektren, als auch die Systematik des Musters dafür, dass die Lumineszenz der Zellen diesen Effekt verursacht.



a) Lumineszenzintensität bei 420 nm.



b) Lumineszenzintensität von 660-750 nm.



c) Foto des Ausschnitts



d) EL-Aufnahme des Ausschnitts

Abbildung 65: Ausschnitt des Referenzmoduls (C5). Gegenüberstellung auffälliger Spektralbereiche mit einem Foto und der EL-Aufnahme des gleichen Ausschnitts von 4x3 Zellen.

Bezüglich der Tatsache, dass dies in der EL und auf dem Foto nicht auffällt muss bemerkt werden, dass sowohl optische Kontrolle als auch Elektrolumineszenz in der PV Industrie zu den Standardverfahren gehören. Daher sind systematische Unterschiede zwischen Zellbatches in diesen Eigenschaften nicht zu erwarten, da diese oftmals im Produktionsprozess bzw. bei der Eingangskontrolle genau geprüft werden. Diese Effekte treten mit gleicher Systematik auch an anderen Modulen auf. Es liegt daher nahe, zu vermuten, dass es eine Eigenschaft gibt, die für diesen Effekt verantwortlich ist, die für die PV Industrie aber nicht unmittelbar prozessrelevant ist und daher nicht erfasst wird.

Bei der Auswertung der Verteilungsmuster der Gesamtintensität gealterter Module können diese Effekte nicht derart deutlich beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass die Intensität der EVA-Lumineszenz der betrachteten Referenzmodule im Vergleich zu den gealterten Modulen geringer ist und die Intensität der Artefakte mit der Alterung nicht wesentlich zunimmt. So ist zu erklären, dass diese Effekte nur an den Referenzmodulen deutlich beobachtet werden. Im Abschnitt 5.2.4 wird erneut auf die Eigenschaften von Signalartefakten in ungealterten Modulen eingegangen.

4.8 Diskussion der Ergebnisse und Korrelation zu anderen Parametern

In diesem Abschnitt soll auf Basis der Vielzahl der untersuchten Module geklärt werden, welchen Aussagen aus den Lumineszenzmessungen über den Einfluss der Klimabedingungen gewonnen werden können und inwieweit ein systematisches Verhalten der Module der verschiedenen Hersteller vorliegt.

4.8.1 Lumineszenzintensität in Abhängigkeit des Alterungsverfahrens

Für alle untersuchten Module aller Hersteller wurden die in Tabelle 7 und Abbildung 66 dargestellten Werte für eine EAL ermittelt. Die Werte stellen eine inverse Reihenfolge der Lumineszenzintensität dar. Aufgrund der Intensitätsmuster wurde nur die Lumineszenz in der Mitte der Zellen zur Auswertung berücksichtigt – dort sind die Einflüsse durch Effekte an den Zellenrändern minimal. Aufgrund der fundamental verschiedenen Intensitätsprofile werden die Unterschiede zwischen nur-thermischer Alterung und Alterungsverfahren mit UV-Einfluss allerdings möglicherweise verzerrt. Zu beachten ist weiterhin, dass sich die Werte auf die Gesamtintensität beziehen und Unterschiede in der spektralen Verteilung in dieser Darstellung nicht weiter berücksichtigt werden.

Tabelle 7: Übersicht über die äquivalente Anregungsleistung (EAL) aller untersuchten Module. Die Module des Herstellers C1 weisen eine hohe Lumineszenz auf, für diese Module konnte die EAL nicht bestimmt werden.

Hersteller \ Alterung	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Referenz				19.2	22.9	
TC800	4.08	15.97	5.48	13.27	7.72	39.46*
1000 hUV6060	4.69		0.27	1.49	1.8	3.97
1500 hUV	3.75		0.11*	0.42	0.01*	1.33
2000 h90	2.87		2.99		3.92	6.99
2400 h9070	2.67			2.43		8.35
4000 h8585	2.43		2.73	2.88	2.94	6.39
2500 h9085+700 hUV6060	2.95		0.3	0.42	0.03*	3.65
Indo2J		20.1		2.28	2.82	
Indo3J	5.27	3.72	1.66	1.41	1.96	2.77
Indo6J				0.69	0.98	
Israel2J		8.67		2.59	4.2	
Israel3J	6.08	3.39	1.65	1.78	1.88	2.68
Kön2J				9.58	12	
Kön3J		15.61	10.24	7.59	9.11	10.25
Köln6J				1.18	2.18	
Zugspitze2J				9.79		

*Die Spektren aus denen diese Werte berechnet wurden liegen am Rand, bzw. außerhalb des automatisiert erfassten Dynamikbereichs und sind daher nur qualitativ. Die künstlich gealterten Module des Herstellers C3 sowie einige weitere Module fehlen im Datensatz, da diese nicht verfügbar waren. Die Referenzmodule konnten erst zum Projektende untersucht werden und wurden zusammen mit den bis dahin 6 Jahre in Indonesien und Köln exponierten Modulen für die Hersteller C5 und C6 untersucht.

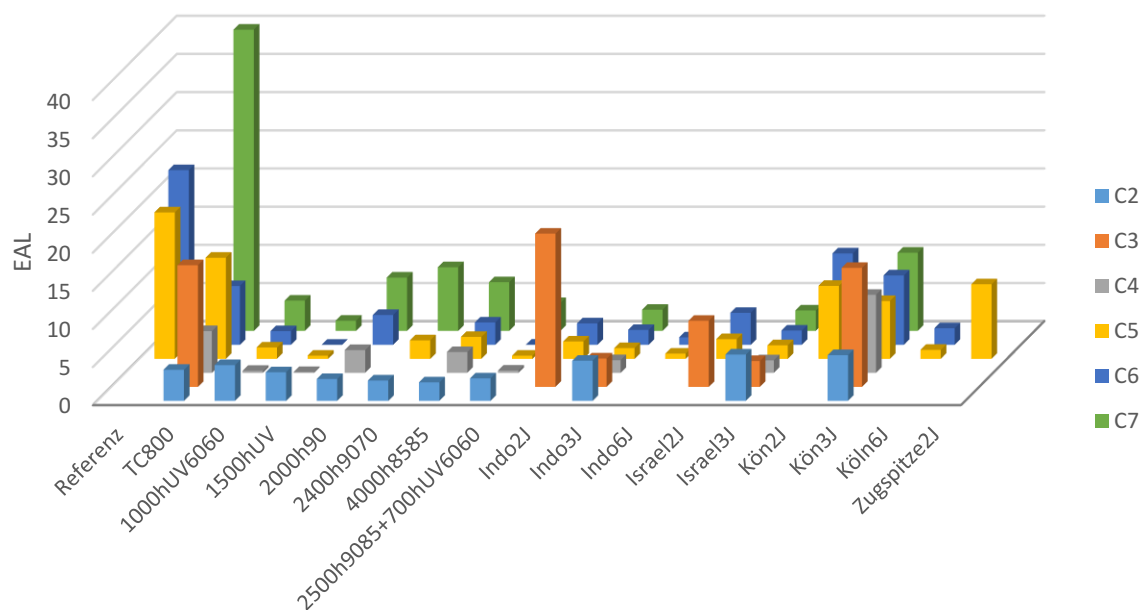


Abbildung 66: Äquivalente Anregungsleistungen (EAL) für eine Gesamtintensität von $2 \cdot 10^6$ A/D counts nach verschiedenen Alterungsverfahren. Dieser Wert ist invers zur Lumineszenzintensität.

Die Module des Herstellers C1 weisen eine sehr intensive Lumineszenz auf, daher konnte für diese Module keine EAL bestimmt werden.¹⁵ Das Auftreten der sehr intensiven Lumineszenz kann mit der Tatsache in Einklang gebracht werden, dass dieser Hersteller als einziger der sieben Hersteller ein SC-EVA verwendet hat. Aus der Literatur ist bekannt, dass SC-EVA schneller mit der Alterung vergilbt als FC-EVA. Ebenso gibt es Beobachtungen, dass damit eine deutlich größere Lumineszenz einhergeht [35, 136, 140].

Bei allen freibewitterten Modulen wird beobachtet, dass die EAL mit der Expositionsdauer sinkt, d.h. die Lumineszenzintensität nimmt mit der Expositionsdauer zu. Bei den untersuchten Referenzmodulen war die Lumineszenzintensität geringer als bei allen gealterten Modulen. Die Messdaten bestätigen somit, dass auch für Freibewitterung eine Korrelation der Lumineszenz zur Dauer der Alterung besteht.

Um zu untersuchen, ob herstellerübergreifend ein ähnliches Verhalten der Lumineszenz vorliegt wird eine Korrelationsuntersuchung durchgeführt. Ein Korrelationskoeffizient wird entsprechend der Beschreibung in der Wolfram Mathematica Dokumentation [186] als Funktion zweier Vektoren berechnet. Für jeden Hersteller wird ein Vektor aus den Parametern für die Alterungsverfahren, die für beide Modulhersteller verfügbar waren, gebildet. Als Beispiel sei angenommen, dass bei zwei Herstellern nur die Module der Alterungsverfahren 4000 h DH, 1000 h UV und Köln 2 Jahre untersucht wurden. Dann berechnet sich der Korrelationskoeffizient für die EAL als Korrelation aus den für jeden Hersteller berechneten Vektoren mit den Einträgen ($EAL_{4000\text{ hDH}}$, $EAL_{1000\text{ hUV}}$, $EAL_{\text{Köln2J}}$). Für jede Kombination zweier Hersteller werden die verfügbaren Alterungsarten ermittelt und die Korrelation entsprechend berechnet. In Abbildung 67 ist ein Raster der Korrelationsdiagramme aller Hersteller dargestellt. In x- und y- Richtung sind die jeweiligen EAL-Werte der Module des jeweiligen Herstellers

¹⁵ Um diese Module ortsaufgelöst zu vermessen wurde die Anregungsleistung auf den Minimalwert eingestellt und der Laser zusätzlich durch den Einbau von Graufiltern abgeschwächt. Das Verfahren zur Bestimmung der EAL konnte daher und aufgrund der Projektlogistik für diesen Hersteller nicht umgesetzt werden.

auftragen. Die Hintergrundfarbe der Diagramme ist auf einer Skala von Rot nach Grün (entspricht <0 bis 1) mit dem Pearson-Korrelationskoeffizienten eingefärbt.

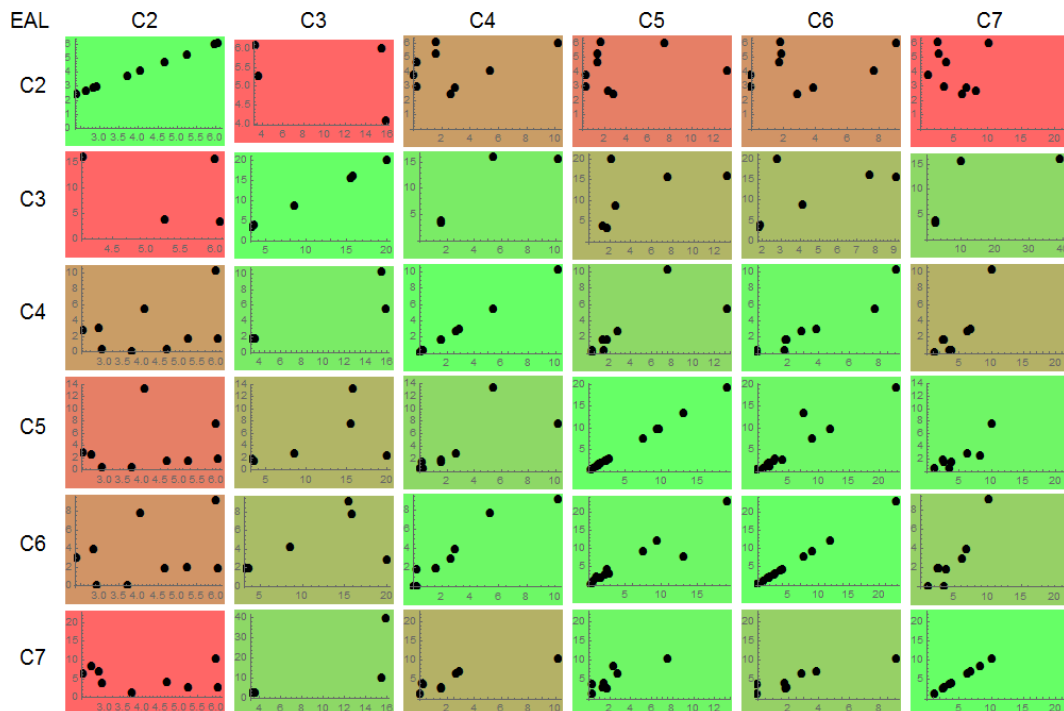


Abbildung 67: Korrelation der äquivalenten Anregungsleistung (EAL) aller verschiedenen gealterten Module für die verschiedenen Hersteller untereinander, siehe Text. Die Zahlenwerte der Korrelationskoeffizienten und die Anzahl der Datenpunkte finden sich im Anhang.

Es kann anhand von Abbildung 67 festgestellt werden, dass die Korrelation zwischen Hersteller C2 und allen anderen gering ist. Dies ist konsistent mit der Tatsache, dass dieser Hersteller als einziger Cerkhaltiges Glas verwendet hat, welches sich stark auf die Entwicklung der Lumineszenz infolge von UV-Alterung oder Freibewitterung auswirkt.

Für die übrigen Hersteller C3 bis C7 werden Korrelationskoeffizienten von 0,51 bis 0,95 ermittelt, s. auch Tabelle 18 im Anhang. Die Tatsache, dass eine positive Korrelation besteht, deutet an, dass die Lumineszenz für verschiedene Hersteller eine ähnliche Änderung der EAL in Abhängigkeit von der Alterungsart zeigt. Die absolute Lumineszenzintensität ist allerdings herstellerspezifisch. Für die Hersteller C5 und C6, für die der umfassendste Datensatz vorliegt, kann ein Korrelationskoeffizient von 0,94 ermittelt werden – die Module dieser Hersteller zeigen also ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Lumineszenzintensität. Ebenso zeigt die Spektralform der Lumineszenz der beschleunigt gealterten Module der Hersteller C5 und C6 große Ähnlichkeit. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, enthalten die Module der Hersteller C5 und C6 beide ein FC-EVA und Rückseitenfolien gleicher Dicke. Die gute Korrelation dieser Hersteller stimmt daher gut mit den Informationen über die Kombination der verwendeten Materialien überein. Auch die geringere Korrelation des Herstellers C3 zu den anderen kann mit der Verwendung abweichender Materialien in Zusammenhang gebracht werden, da der Hersteller C3 als einziger monokristalline Zellen verbaut hat.

4.8.2 Korrelation zum Leistungsverlust der Photovoltaikmodule

In Abbildung 68 ist der Leistungsverlust der PVZ Module in Folge der beschleunigten Alterungsverfahren sowie der Freibewitterung dargestellt. Die Leistung wurde am ISE gemessen [169]. Zu den Messungen der Leistung der freibewitterten Module ist zu bemerken, dass der Leistungsverlust im Expositionszeitraum nur in Ausnahmefällen außerhalb der Messungenauigkeit lag.

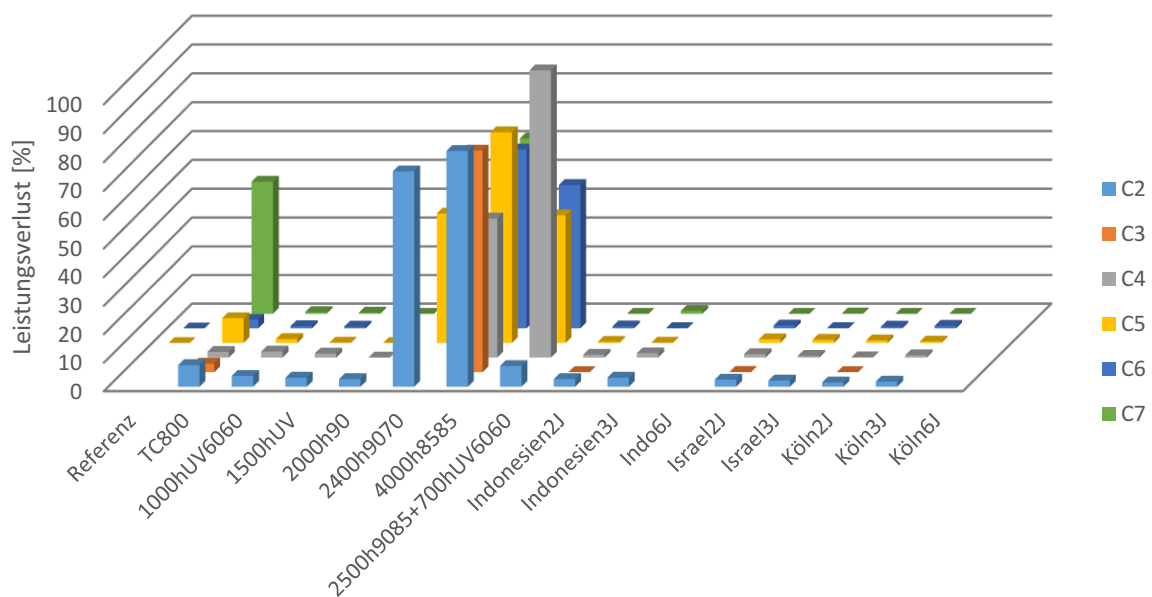


Abbildung 68: Leistungsänderung der PVZ Module nach beschleunigter Alterung sowie Freibewitterung [169].

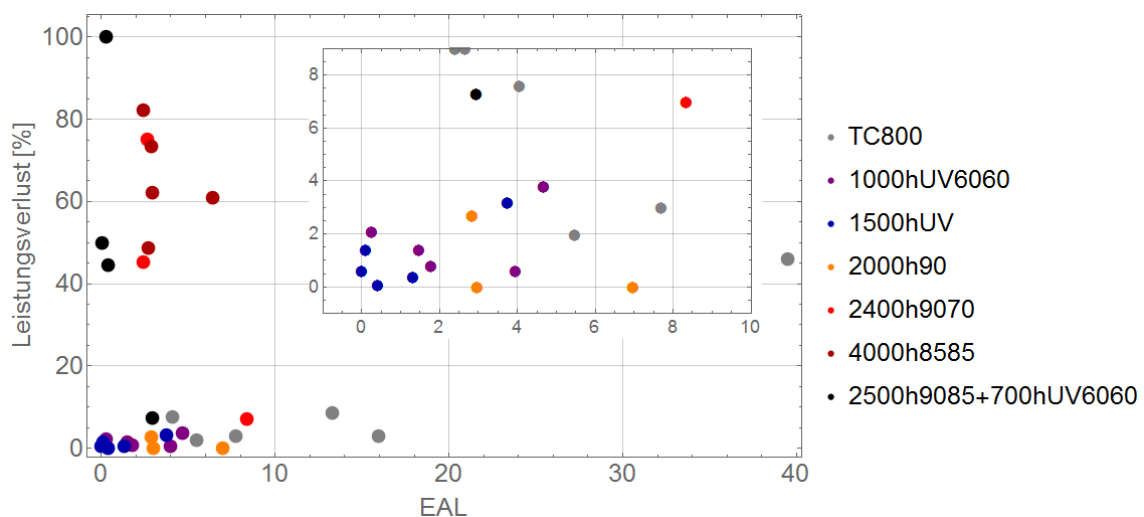


Abbildung 69: Korrelation des Leistungsverlusts mit der äquivalenten Anregungsleistung (EAL).

Eine direkte Korrelation zwischen der Lumineszenzintensität und der Leistung wird für keine der Alterungsarten beobachtet, s. Abbildung 69. Wie in Abschnitt 2.2 ausgeführt wurde, führen verschiedene Alterungsverfahren dazu, dass bestimmte Fehlerarten an den gealterten PV-Modulen bevorzugt auftreten. Die verschiedenen Fehlerarten tragen gemeinsam zum Leistungsverlust bei. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Lumineszenzintensität und dem Leistungsverlust, ohne Berücksichtigung der jeweils beteiligten Fehlerarten, ist daher auch nicht zu erwarten.

Denkbar wäre ein Zusammenhang zum Beispiel, wenn ausschließlich Vergilbung den Leistungsverlust verursacht: In der Literatur wird eine Korrelation zwischen der Vergilbung und der Lumineszenz angedeutet. Wenn die durch Vergilbung verursachte Lichtabsorption die einzige Ursache des Leistungsverlustes ist, könnte möglicherweise auch die Lumineszenzintensität mit dem Leistungsverlust korrelieren. Vergilbung als einzige Fehlerart ist jedoch sehr unwahrscheinlich und konnte an keinem Modul beobachtet werden. An einigen hier untersuchten Modulen, insbesondere

nach 4000 h DH Alterung, konnte zwar eine deutliche Vergilbung beobachtet werden, jedoch tritt auch mindestens eine weitere Fehlerart auf: In den EL-Aufnahmen zeigen sich dunkle Randbereiche auf den Zellen, die auf Korrosion hindeuten [40, 187] und mit einem Leistungsverlust einhergehen. Infolge der Überlagerung von mehreren Fehlerarten ist keine direkte Korrelation der Lumineszenzintensität mit dem Leistungsverlust vorhanden.

4.8.3 Korrelation der Lumineszenzintensität zu Temperatur und UV-Strahlung

In diesem Abschnitt wird untersucht, inwieweit die verschiedenen Expositionsparameter der Freibewitterungsstandorte, Temperatur und UV-Strahlung, mit der Entwicklung der Lumineszenzintensität zusammenhängen. Qualitativ ist bereits zu erkennen (Tabelle 7, Abbildung 66), dass die Lumineszenzintensität der freibewitterten Module mit zunehmender Expositionsdauer am jeweiligen Standort zunimmt.

Um die Frage zu untersuchen, inwieweit eine Korrelation zwischen der Temperatur am Freibewitterungsstandort und der Lumineszenzintensität für die unterschiedlich lang exponierten Module besteht, muss eine Skala eingeführt werden, die sowohl die Temperatur als auch die Expositionsdauer berücksichtigt. Hierfür muss eine Annahme zur Temperaturabhängigkeit des Alterungsmechanismus getroffen werden. Für thermische Alterungsexperimente wird in erster Näherung meist eine Arrhenius-Kinetik angesetzt: Nach Arrhenius ändert sich die Rate k einer Reaktion mit der Temperatur T in Abhängigkeit von der apparenten Aktivierungsenergie E_A wie folgt [19]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad \text{Formel 4-2}$$

Die Umsatzmenge einer solchen Reaktion wird unter Vernachlässigung eines möglichen Verbrauchs der Reaktionspartner durch Multiplikation der Rate k mit der Reaktionsdauer t berechnet. Um den Einfluss der Temperatur und der Expositionsdauer auf die Lumineszenzintensität zu untersuchen, wird an dieser Stelle eine Arrhenius-Temperatur-Dosis (ATD) definiert als

$$ATD = e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot t. \quad \text{Formel 4-3}$$

Diese ist für eine ideale Arrhenius-Temperaturabhängigkeit der Reaktion proportional zur Umsatzmenge der Reaktion. Näherungsweise könnte man annehmen, dass die Lumineszenz Resultat einer solchen Reaktion ist – dann müsste Lumineszenzintensität proportional zur ATD sein. Um die ATD der verschieden lange gealterten Module an den verschiedenen Freibewitterungsstandorten berechnen zu können, ist es weiterhin notwendig, die apparente Aktivierungsenergie festzulegen. Die Problematik einer solchen Abschätzung besteht im geringen Umfang der verfügbaren Daten, vgl. Abschnitt 4.5. Die zur Freibewitterung vermutlich am besten zu vergleichende beschleunigte Alterungsmethode ist die UV-Alterung von PV-Modulen. Insofern kommt das Ergebnis einer Abschätzung von Köhl [7] zunächst als einzige Referenz für die Annahme eines Wertes der apparenten Aktivierungsenergie in Betracht. Auf Basis der beschleunigten UV-Alterung von PV-Modulen bei verschiedenen Temperaturen wurde ein Wert von 23 kJ/mol bestimmt. Die ATD wird daher im Folgenden mit einer apparenten Aktivierungsenergie von 23 kJ/mol und der Durchschnittstemperatur des jeweiligen Standortes, multipliziert mit der Expositionsdauer, berechnet.

In Abbildung 70 ist für alle freibewitterten Module aller Hersteller die Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der ATD gezeigt. In der Grafik wurde die UV-Dosis des jeweiligen Moduls ebenfalls angedeutet, da durch unterschiedliche UV-Dosen auch Abweichungen der Lumineszenzintensität zu erwarten sind. Betrachtet man den Datensatz zunächst herstellerübergreifend, kann trotz der groben Näherung der klimatischen Bedingungen der Freibewitterungsstandorte mit der Durchschnittstemperatur eine gute Korrelation beobachtet werden.

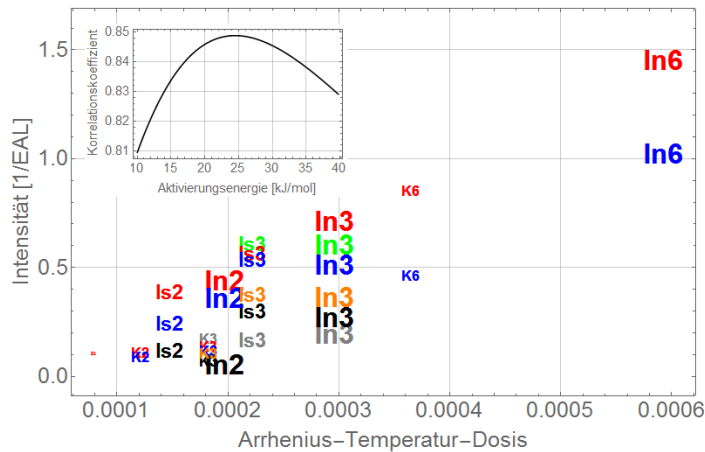


Abbildung 70: Darstellung der Intensität in Abhängigkeit von der Arrhenius-Temperatur-Dosis (bei einer apparenten Aktivierungsenergie von 23kJ/mol). Es sind die Module aller Hersteller an allen Freibewitterungsstandorten dargestellt (K, In, Is, Z entspricht: Köln, Indonesien, Israel, Zugspitze, mit Jahreszahl). Die Größe des Symbols deutet zusätzlich die UV-Dosis des jeweiligen Moduls an. Im Inset ist der Korrelationskoeffizient des über alle Hersteller zusammengefassten Datensatzes über der apparenten Aktivierungsenergie dargestellt.

Es ist zu bemerken, dass auch bei leicht anderen Werten der apparenten Aktivierungsenergie in der gleichen Größenordnung eine gute Korrelation beobachtet wird. Im Inset in Abbildung 70 ist der Pearson-Korrelationskoeffizient (zur Berechnung s. Seite 66) in Abhängigkeit von der, zur Berechnung der ATD zugrunde gelegten, apparenten Aktivierungsenergie dargestellt. Das Maximum des Korrelationskoeffizienten von 0,85 liegt bei 24,5 kJ/mol. Die Tatsache, dass dieser Wert sehr nahe an den 23 kJ/mol, die unabhängig motiviert werden können liegt, kann hier als Bestätigung für die Wahl von 23 kJ/mol als Grundlage zur Berechnung der ATD aufgefasst werden.

Im Detail ist festzustellen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der ATD und der Lumineszenzintensität für den Hersteller C5 besonders gut erfüllt wird. Es ist aber prinzipiell anzunehmen, dass die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Hersteller auch verschieden sein können. Daher kann die Wahl der apparenten Aktivierungsenergie für die ATD für den Hersteller C5 besonders gut geeignet sein. Prinzipiell könnten zwar auch die apparenten Aktivierungsenergien herstellerspezifisch aus den Daten abgeleitet werden. Dies ist jedoch nur für die Hersteller C3, C5 und C6 möglich, da nur von diesen Hersteller Module zu mindestens zwei verschiedenen Zeitpunkten gemessen wurden. Auch sind Vergleichsdaten für eine Beurteilung solcher Ergebnisse nicht verfügbar, so dass eine weitere Untersuchung einer solchen Auswertung zunächst nicht weiter verfolgt werden kann.

Es bleibt festzuhalten, dass die Lumineszenzintensität gut mit der Temperatur an den Freibewitterungsstandorten korreliert und dass die ermittelten Aktivierungsenergien in einem Wertebereich liegen, der typisch für verschiedene Degradationsuntersuchungen von PV-Modulen ist.

Um die Frage zu untersuchen, inwieweit eine Korrelation zwischen der UV-Strahlung am Freibewitterungsstandort und der Lumineszenzintensität besteht wird die Korrelation zur UV-Dosis untersucht, da in erster Näherung angenommen werden kann, dass die Wirkung einer UV-Alterung von der UV-Dosis abhängt [188, 189]. Die UV-Dosis wird für alle Freibewitterungsstandorte auf 5 % der Gesamtstrahlungsdosis abgeschätzt, s. Abschnitt 4.2.

Die Korrelation der Lumineszenzintensität zur UV-Dosis der freibewitterten Module ist in Abbildung 71 dargestellt. Aufgrund des Temperatureinflusses auf die Degradation wird neben der UV-Dosis die Durchschnittstemperatur des Standortes durch die Symbolgröße angedeutet. Betrachtet man den Datensatz zunächst herstellerübergreifend, ist eine Korrelation der Lumineszenzintensität und der UV-

Dosis festzustellen. Module von Standorten mit höherer Durchschnittstemperatur zeigen zusätzlich tendenziell auch eine höhere Lumineszenzintensität. Für die Module eines Herstellers, jeweils an einem Standort, nimmt die Lumineszenzintensität mit zunehmender UV-Dosis, bzw. Expositionsdauer zu.

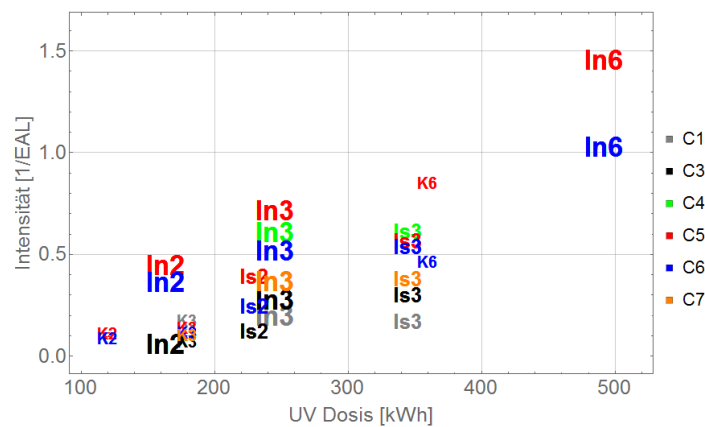


Abbildung 71: Darstellung der Intensität der Module aller Hersteller an allen Freibewitterungsstandorten (K, In, Is, Z entspricht: Köln, Indonesien, Israel, Zugspitze mit Jahreszahl). Die Größe des Symbols deutet zusätzlich die Durchschnittstemperatur des jeweiligen Standortes an.

In Abbildung 72 a) und b) ist, jeweils nur für die Module der Hersteller C5 und C6, der Zusammenhang zwischen der Lumineszenzintensität und der UV-Dosis dargestellt. Die beschleunigten Alterungsverfahren wurden mit grau eingefärbten Kreisen hinterlegt, die Freibewitterungsstandorte farbig codiert. Aus den Daten ist ersichtlich, dass ein direkter Vergleich der freibewitterten und der beschleunigt gealterten Module nicht möglich ist.

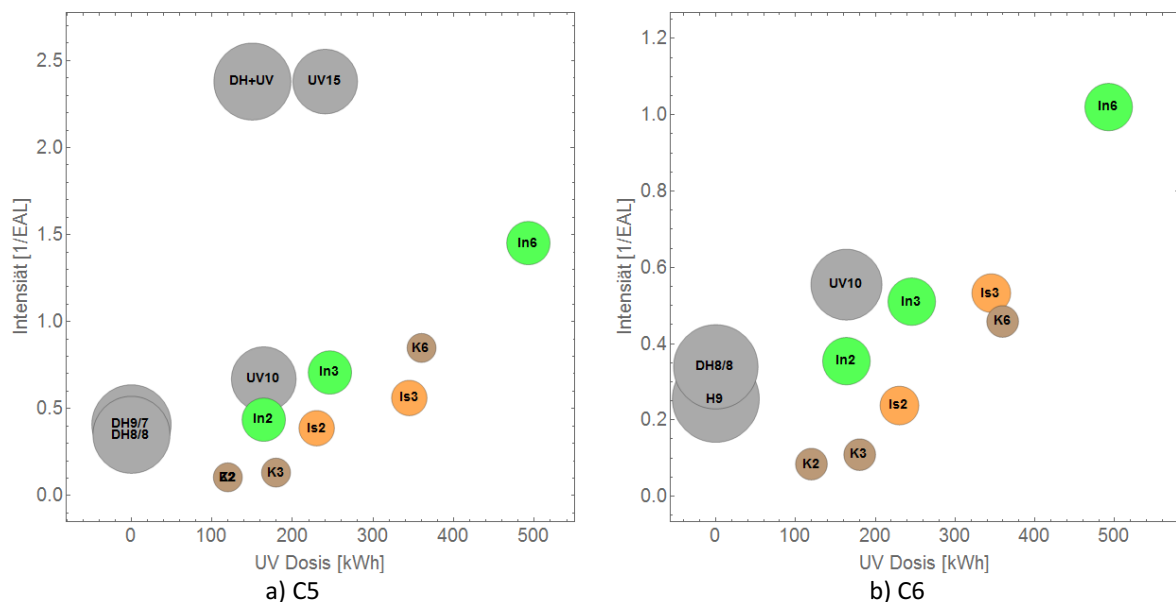


Abbildung 72: Intensität in Abhängigkeit von der totalen UV-Dosis. Der Radius der Kreise deutet die Durchschnittstemperatur an. Beschleunigte Bewitterung (Abkürzungen in der Grafik: DH9/7: 2400 h DH 90/70, DH8/8: 4000 h DH 85/85, UV10: UV 1000 h, UV15: UV 1500 h, DH+UV) in Grau, Freibewitterung in Indonesien (Grün), Israel (Orange) und Köln (Braun) mit den jeweiligen Expositionsdauern in Jahren.

Betrachtet man nur die freibewitterten Module, kann eindeutig der Trend einer Zunahme der Lumineszenzintensität mit der UV-Dosis an den jeweiligen Standorten festgestellt werden. Die beschleunigt gealterten Module konnten nur zu einem Zeitpunkt nach Abschluss der Alterung gemessen werden; da die Bedingungen der beschleunigten Alterungsverfahren ansonsten jedoch

jeweils verschieden waren, kann aus diesen Daten für die beschleunigten Alterungsverfahren keine allgemeine Aussage abgeleitet werden.

4.8.4 Korrelation der Breite der lumineszenzarmen Randbereiche

Eine Eigenschaft des Lumineszenzmusters aller freibewitterten Module ist ein Randbereich niedriger, bzw. unmessbar geringer Lumineszenz. Die Breite dieses Randbereiches ist für Module von verschiedenen Freibewitterungsstandorten und für Module verschiedener Hersteller unterschiedlich. Daher wird in diesem Abschnitt die Korrelation der Breite dieses Randbereichs zwischen verschiedenen Herstellern und in Abhängigkeit von den Alterungsparametern untersucht.

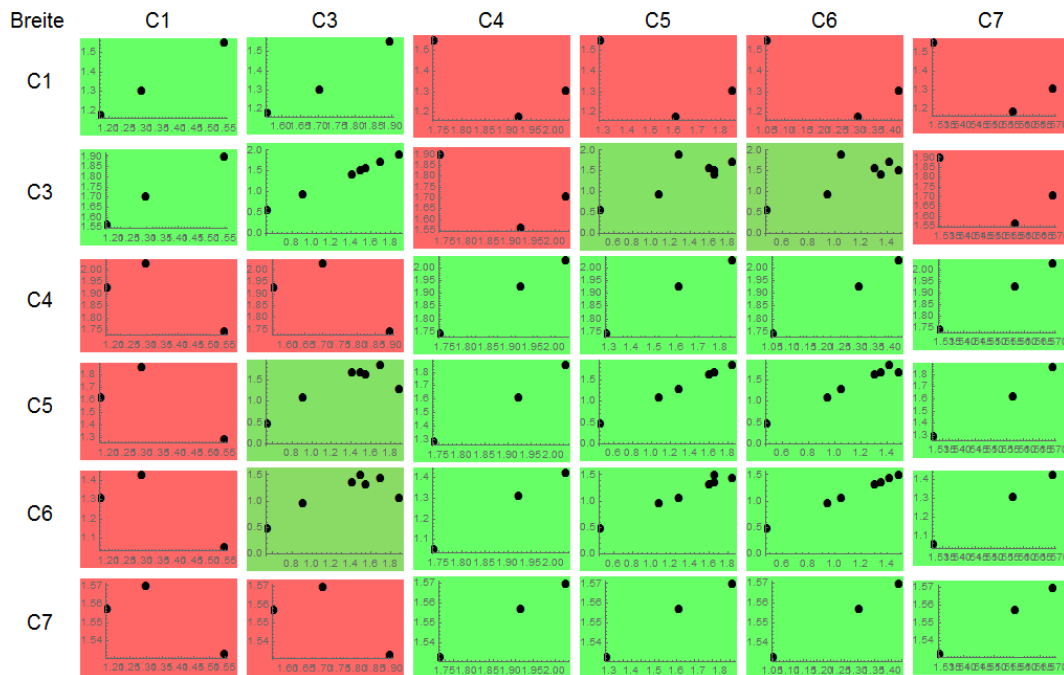


Abbildung 73: Korrelation der Breite des lumineszenzarmen Randbereiches aller freibewitterten Module für die verschiedenen Hersteller untereinander, siehe Text. Die Zahlenwerte der Korrelationskoeffizienten und die Anzahl der Datenpunkte finden sich im Anhang.

Analog zur Berechnung der Korrelation der EAL für die Module verschiedener Hersteller wird die Korrelation auch für die Breite des lumineszenzarmen Randbereiches berechnet (s. Seite 66). Betrachtet man die Korrelation der Breite dieser Bereiche der verschiedenen Hersteller untereinander für die verschiedenen Freibewitterungsstandorte und Expositionsdauern (s. Abbildung 73), so zeigen insbesondere die Module der Hersteller C4 bis C7 eine starke Korrelation. Die Tatsache, dass Hersteller C1 eine gute Korrelation zu C3 zeigt und C3 keine Korrelation zu C4, kann mit den bekannten Informationen über die Materialauswahl momentan nicht erklärt werden. Es ist aber zu bemerken, dass diese Korrelationen auf nur 3 bzw. 4 Datenpunkten basieren und daher nicht als belastbar genug eingestuft werden um weiter interpretiert zu werden.

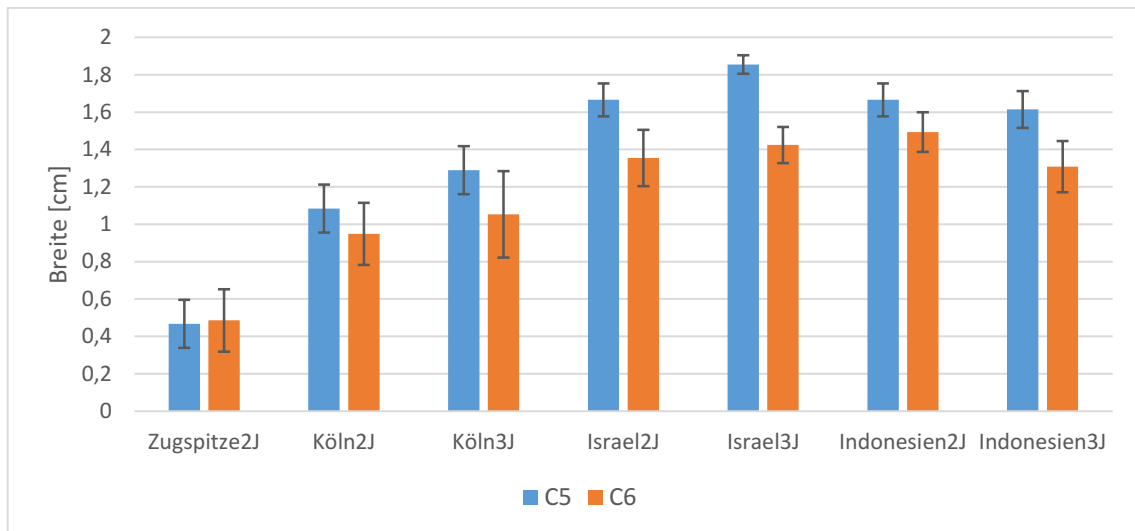


Abbildung 74: Breite der lumineszenzarmen Randbereiche der freibewitterten Module der Hersteller C5 und C6.

Für die Module der Hersteller C5 und C6 existiert der größte Satz gemeinsamer Datenpunkte. Für die Module dieser Hersteller sind die Werte der Breites des lumineszenzarmen Randbereiches in Abbildung 74 detaillierter für die verschiedenen Freibewitterungsstandorte und Expositionsdauern veranschaulicht. Die Breite des lumineszenzarmen Randbereiches der Module des Herstellers C6 ist an allen Standorten, mit Ausnahme der Zugspitze, jeweils etwas geringer als bei Hersteller C5. Das Verhalten korreliert für die Module beider Hersteller, wie dies auch schon für die EAL beobachtet wurde, sehr gut.

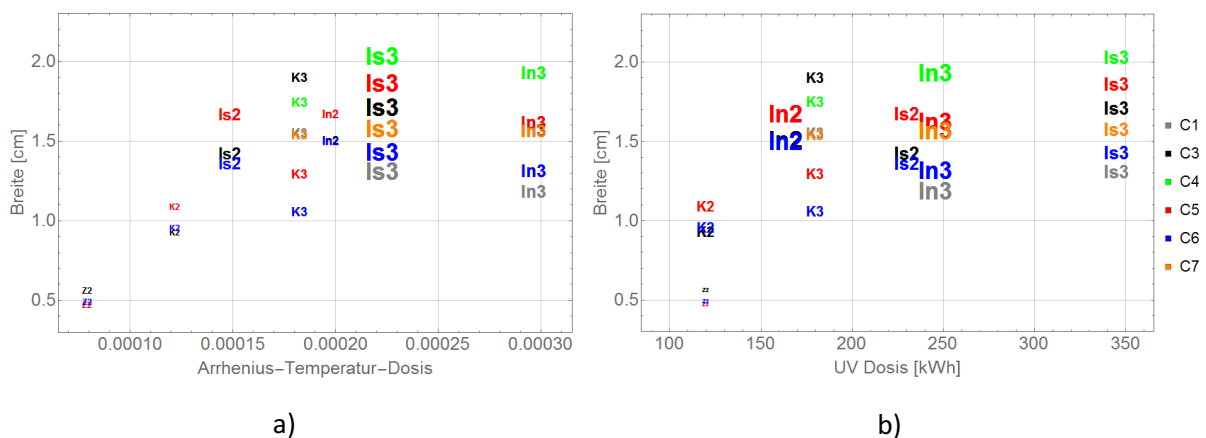


Abbildung 75: Korrelation der Breite des lumineszenzarmen Bereiches zur a) ATD und b) UV-Dosis. Die Symbole K, In, Is, Z entsprechen den Standorten Köln, Indonesien, Israel, Zugspitze mit Jahreszahl. Die Größe des Symbols deutet zusätzlich die UV-Belastung (a) bzw. die Durchschnittstemperatur (b) des jeweiligen Standortes an.

Die Abhängigkeit der Breite des lumineszenzarmen Randbereiches von der ATD (Berechnung s. Seite 66) und der UV-Dosis an den jeweiligen Freibewitterungsstandorten ist in Abbildung 75 dargestellt. Herstellerunabhängig betrachtet zeigt die Breite des Randbereiches initial eine Zunahme sowohl mit der ATD als auch mit der UV Dosis und geht tendenziell in ein Sättigungsverhalten über. Wird die Abhängigkeit jeweils nur für die ATD oder die UV Dosis betrachtet sind Abweichungen von einem monotonen Trend bei mehreren Modulen festzustellen. So ist für jeden Hersteller zu beobachten, dass die Breite bei Modulen vom Standort Israel nach 3 Jahren Freibewitterung größer ist als am Standort Indonesien. Es ist ferner zu bemerken, dass die Module der Hersteller C5 und C6 nach 3 Jahren Exposition an den Standorten Indonesien und Israel jeweils eine geringere Breite des Bereiches zeigen,

als die Module desselben Herstellers, die nach 2 Jahren demontiert wurden. Eine genauere Interpretation dieses Verhalten ist mit den aktuellen Daten noch nicht möglich, die Fragestellung wird in Kapitel 8 wieder aufgegriffen.

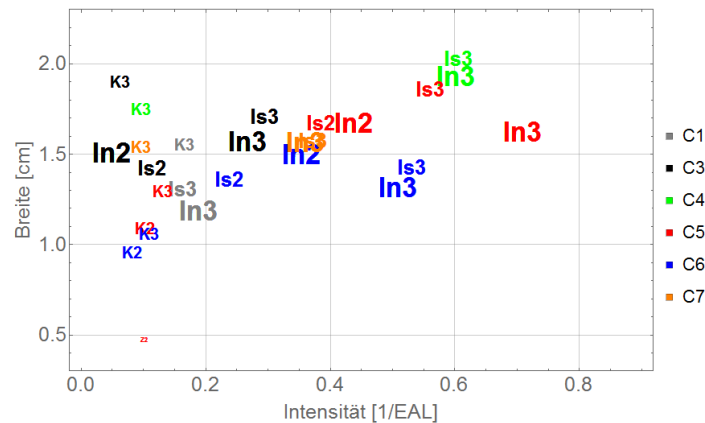


Abbildung 76: Korrelation der Breite des lumineszenzarmen Bereiches zur Lumineszenzintensität. Die Symbole K, In, Is entsprechen den Standorten Köln, Indonesien, Israel, jeweils mit Jahreszahl. Die Größe des Symbols deutet zusätzlich die Durchschnittstemperatur des jeweiligen Standortes an.

Herstellerunabhängig betrachtet ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Breite des Randbereichs und der Intensität zu beobachten, s. Abbildung 76. Es gibt allerdings zwischen den Herstellern Unterschied. Die Module der Hersteller C1 und C3 zeigen keine deutliche Korrelation. Bei den Herstellern C1, C4 und C7 konnten nur 3 Datenpunkte betrachtet werden, so dass auf eine Interpretation verzichtet wird. Für die Hersteller C5 und C6, für die 7 bzw. 6 Datenpunkte betrachtet werden können, ist eine Korrelation zwischen der Lumineszenzintensität und der Breite des lumineszenzarmen Bereiches feststellbar, die Korrelationskoeffizienten liegen bei 0,90 und 0,94.

4.8.5 Lumineszenz in der Nähe von Zellbrüchen, -Rissen und Busbars

Abgesehen von den Mustern, die spezifisch für bestimmte Alterungsverfahren sind und auf allen Zellen eines Moduls einheitlich auftreten, werden weitere Effekte beobachtet, die nur auf einigen Zellen auftreten. Es ist z.B. zu beobachten, dass die Lumineszenz im Bereich auf der Zelle vermindert sein kann. Das Muster der Gesamtintensität deutet Aufgrund der Form auf Risse oder Brüche hin. Werden diese Muster mit EL-Aufnahmen korreliert, kann festgestellt werden, dass Risse in der Zelle, die mittels EL feststellbar sind, von einem Bereich geringer Lumineszenz, ähnlich wie am Rand der Zellen, umgeben sind. In Abbildung 77 ist für eine Zelle eines Moduls aus Israel die Lumineszenzintensität, die EL Aufnahme sowie deren Überlagerung dargestellt.

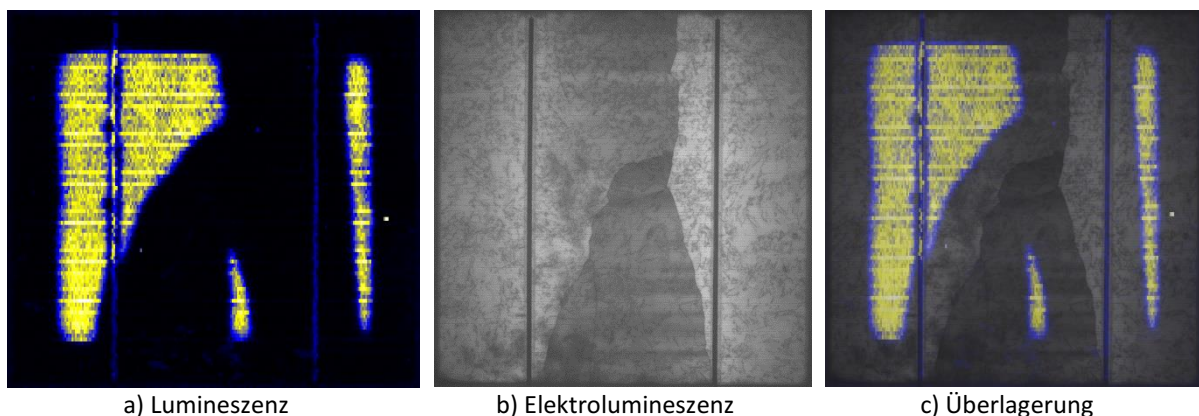


Abbildung 77: Lumineszenzintensität, EL-Aufnahme und Überlagerung für eine Zelle eines Moduls aus Israel.

In Abbildung 78 sind größere Ausschnitte zweier Module dargestellt, die derartige Effekte auf einer Vielzahl der Zellen deutlich zeigen. Das Modul in Abbildung 78 a) wurde auf der Zugspitze exponiert, das Modul in b) hat einen Transportschaden erlitten. Zu bemerken sind die grundsätzlich verschieden Bruchmuster: Weist das auf der Zugspitze freibewitterte Modul fast ausschließlich Risse parallel zu den Busbars auf, so zeigt das Modul mit dem Transportschaden Zellen mit dendritischen Brüchen. Die Zuordnung folgt der Klassifizierung der Bruchmuster nach Kajari-Schröder et al. [60, 190–192].

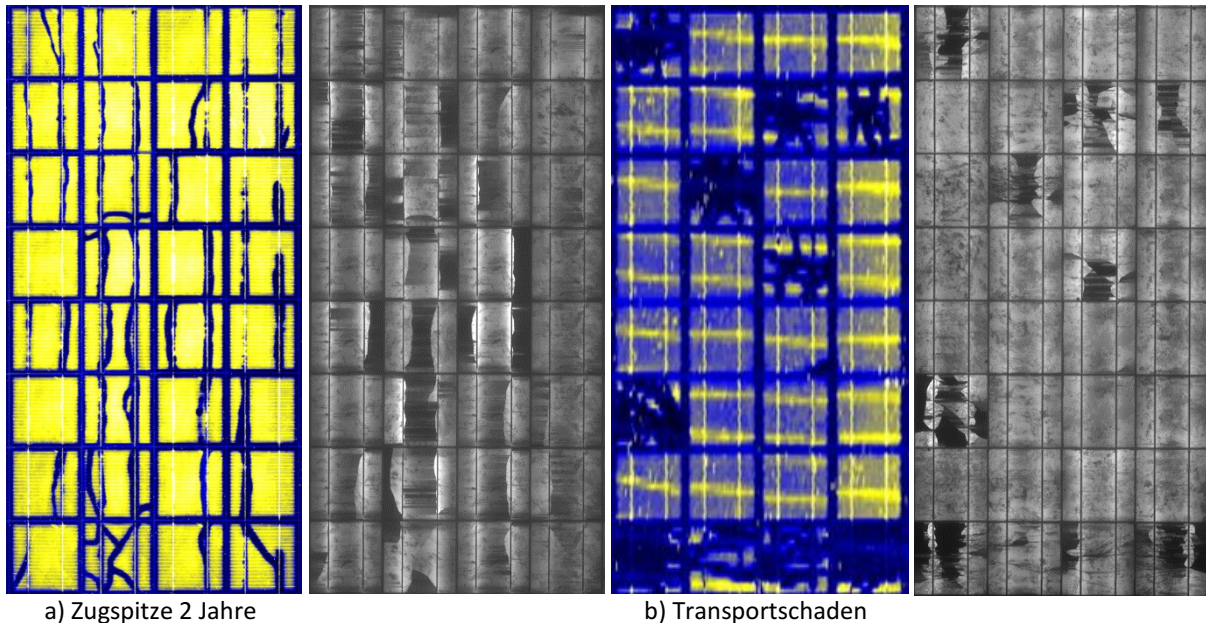


Abbildung 78: Gegenüberstellung von Lumineszenz und Elektrolumineszenz für zwei verschiedene Bruchmuster: a) häufige Längsrisse in den Zellen, b) dendritische Brüche der Zellen eines Moduls, das einen Transportschaden erlitten hat.

Für viele dieser Muster kann eine eindeutige Korrelation zu Rissen festgestellt werden, die in der Elektrolumineszenz sichtbar sind. Allerdings können weitere Effekte entlang der Busbars beobachtet werden, die keine Auffälligkeiten in der Elektrolumineszenz zeigen. Zwei Beispiele hierfür sind in Abbildung 79 dargestellt.

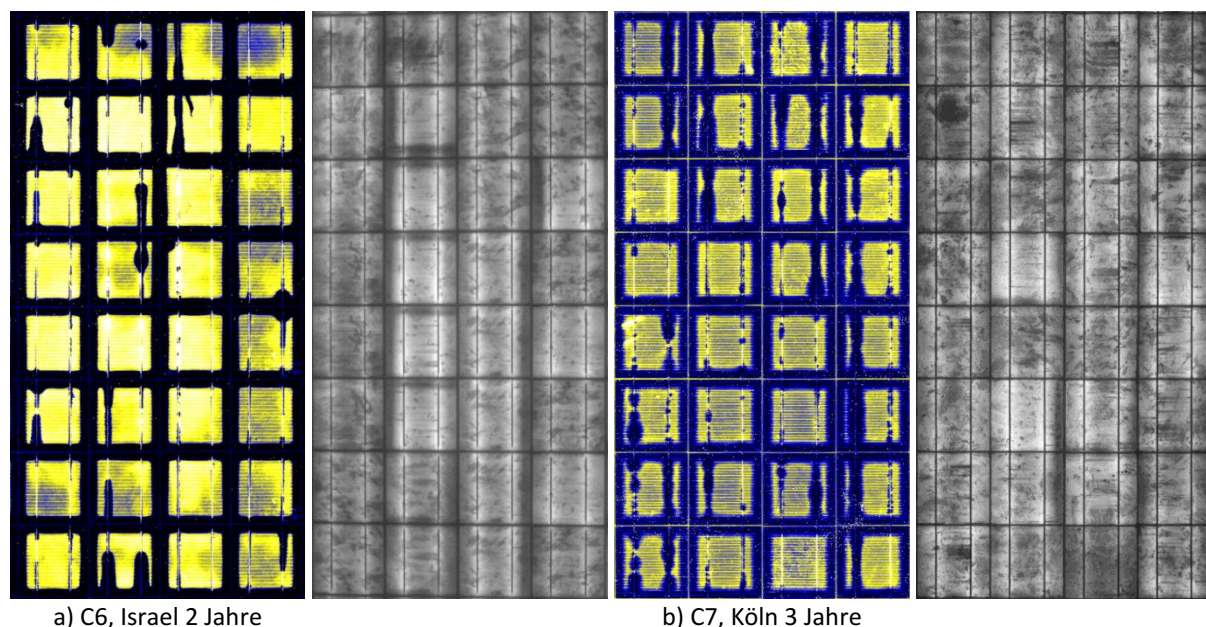


Abbildung 79: Gegenüberstellung von Lumineszenz und Elektrolumineszenz für zwei verschiedene Module, die Auffälligkeiten entlang der Busbars zeigen, die mit Elektrolumineszenz nicht beobachtet werden.

Die Häufigkeit des Auftretens lumineszenz armer Bereiche um die Busbars, sofern diese nicht eindeutig einem Riss in der Zelle zugeordnet werden können, ist in Tabelle 8 für alle Hersteller dargestellt. Bei Hersteller C2 kann der Effekt nicht beobachtet werden. Bei Hersteller C4 reichen die Bereiche niedriger Lumineszenz von Rand bis über die Busbars, eine Identifikation des Effekts ist nur in den Modulen von der Zugspitze möglich.¹⁶ Tendenziell tritt der Effekt häufiger bei Modulen von der Zugspitze auf, sowie insgesamt häufiger bei den Modulen der Hersteller C6 und C7.

Tabelle 8: Übersicht über den Anteil der Zellen mit lumineszenz armen Bereichen entlang der Busbars. Angaben in Prozent, bezogen auf die Gesamtzahl der Zellen des Moduls. Die Zellen der Tabelle sind entsprechend der relativen Häufigkeit farbig hinterlegt.

Hersteller \ Standort	C1	C3	C5	C6	C7
Indonesien 2J	-	1	0	30	-
Indonesien 3J	4	3	2	22	13
Israel 2J	-	3	0	35	-
Israel 3J	-	0	2	25	12
Köln 2J	-	8	0	20	-
Köln 3J	1	10	4	32	77
Zugspitze 2J	-	25	10	72	-
Zugspitze 3J	4	18	10	78	5

Zur Erklärung dieser Erscheinung kommen mehrere Effekte in Frage. Am wahrscheinlichsten ist, dass es zu Mikrorissen unter oder unmittelbar neben dem Busbar kommt. Diese können in der Elektrolumineszenzaufnahme von den Busbars verdeckt sein und daher möglicherweise nicht sichtbar werden. Für derartige Risse kommen zwei mögliche Ursachen in Frage, die in der Literatur diskutiert werden: Zum einen kann es durch das Lötverfahren zu Mikrorissen unter und unmittelbar neben den Busbars kommen [40, 193, 194]. Zum anderen werden Risse, die unmittelbar neben den Busbars auftreten auch dem Laminationsverfahren zugeschrieben [195]. Prinzipiell denkbar ist aber auch, dass im Bereich der Busbars die Diffusion von Gasen oder anderen Stoffen entlang der Busbars ermöglicht wird, die unabhängig von Rissen in der Zelle sind. Hierfür gibt es jedoch in der Literatur kaum Hinweise. Eine Ähnlichkeit der Muster zu Delaminationserscheinungen in lange freibewitterten Modulen (Bilder z.B. in [196, 197]) ist erkennbar. Auch das Auftreten von Hohlräumen wird als Fehler der Lötverbindung diskutiert. Es ist aber unklar, ob diese Hohlräume geeignet sind eine Diffusion von Stoffen entlang des Busbar zu ermöglichen [198].

Es ist bekannt, dass Temperaturwechseltests und mechanische Lastzyklen als beschleunigte Testverfahren zur Identifikation von Mikrorissen besonders geeignet sind, da Mikrorisse durch thermische- oder Lastzyklen vergrößert werden [50, 199]. Die auf der Zugspitze auftretenden Temperaturwechsel und die hohe Schneelast können daher eine Vergrößerung möglicherweise vorhandener Mikrorisse begünstigen. Die Tatsache, dass der Effekt tendenziell häufiger bei Modulen von der Zugspitze beobachtet wird, deutet daher auf Mikrorisse als wahrscheinliche Ursache hin.

Die Tatsache, dass bei zwei Herstellern Module an allen Standorten stark betroffen sind, legt zusätzlich nahe, anzunehmen dass der Effekt auch produktionsspezifische Ursache haben kann. Das Auftreten von Mikroschäden bei der Produktion, z.B. durch den Lötprozess oder das Laminierverfahren kann

¹⁶ Da die Bereiche nur bei diesem Modul schmal genug sind, um den Effekt eindeutig beurteilen zu können. Es sind 16 % der Zellen betroffen.

durch Folgebelastrung größere Risse nach sich ziehen [192] und langfristig die Leistung des Moduls durch Ausfälle ganzer Bereiche der Zellfläche beeinträchtigen [200].

4.8.6 Einfluss der Kontaktfinger und Busbars

Auf den Zellen mehrerer Module verschiedener Hersteller sind Streifenmuster der Lumineszenzverteilung zu beobachten. Der Streifenabstand kann jedoch meist nicht direkt mit

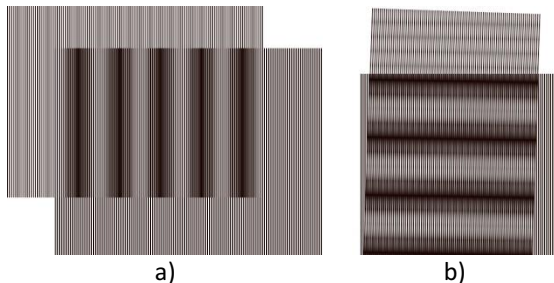


Abbildung 80: Schema des Moiré-Effektes. Abbildung aus [201, 202].

Mustern auf der Zelle in Übereinstimmung gebracht werden. Daher wird dieser Effekt als Moiré-Effekt gedeutet: Der Moiré-Effekt beschreibt das Auftreten eines Rasters, das durch die Überlagerung von zwei Rastern auftritt. In Abbildung 80 sind die Auswirkungen schematisch dargestellt: Zwei parallele Linienraster mit verschiedenen Rasterabständen verursachen ein überlagertes Streifenmuster, wie in Abbildung 80 a) zu sehen. Sind die zwei Linienraster leicht

gegeneinander verdreht kommt es ebenfalls zu einem Moiré-Muster, wobei das resultierende Muster zusätzlich gedreht ist, s. Abbildung 80 b).

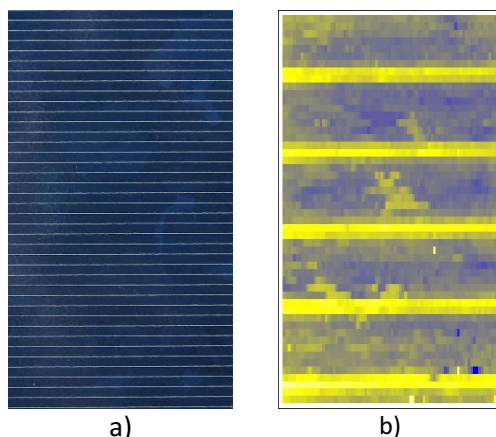
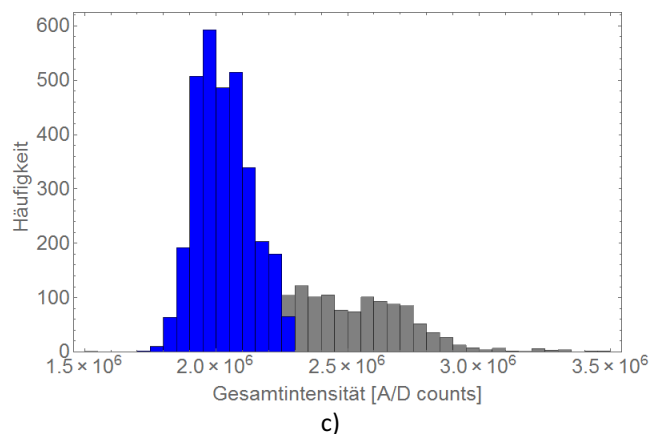


Abbildung 81: a) Beispielfoto einer Zelle b) Lumineszenz aus der Mitte von Zelle D5 in Abbildung 44, jeweils ein Ausschnitt von ca. 5,5 cm x 10,5 cm. c) Histogramme der Gesamtintensitäten der Lumineszenz aller Pixel in b). Grau: Alle Pixel, Blau: Verbleibende Pixel nach Ausschluss der oberen 25 % der Intensitätswerte (dies entspricht der Fläche in b) ohne die hellen Streifen).



Bei PV-Modulen kann das parallele Raster der Kontaktfinger mit dem Raster der Scanzeilen ein solches Moiré-Muster verursachen. Da die Zellen teilweise eine minimale Drehung aufweisen, kommt es auch zu Winkelabweichungen und einer Drehung des Moiré-Musters. Liegen die Scanzeilen orthogonal zu den Kontaktfingern tritt kein derartiges Muster auf. Dies ist z.B. bei den B-Modulen in Abschnitt 7, Abbildung 125 zu sehen. Für eine detaillierte Diskussion des Moiré-Effektes wird auf die Literatur verwiesen [203].

Auch wenn der Moiré-Effekt z.B. am Modul in Abbildung 44 besonders deutlich sichtbar ist, ist die Auswirkung auf die Form gemittelter Spektren zunächst vernachlässigbar: Für das in Abbildung 44 gezeigte Modul wird anhand der Zelle C5 der Einfluss des Moiré-Musters genauer untersucht: Wie in Abbildung 81 zu sehen, treten durch die Kontaktfinger höhere Intensitätswerte auf (graue + blaue Balken). Abbildung 82 zeigt den Vergleich der gemittelten Spektren, für die Mittelung über die gesamte Fläche und dem Mittelwert aller Pixel zwischen und auf den hellen Streifen des Moiré-Musters. Die gemittelten Spektren unterscheiden sich nur minimal. Auf den hellen Streifen des Moiré-Musters deutet sich eine leichte Rotverschiebung an. Die Form der gemittelten Spektren wird jedoch von den

Kontaktfingern qualitativ nicht beeinflusst. Die Gesamtintensität ist ca. 6 % geringer, wenn die hellen Streifen des Moiré-Musters aus der Auswertung ausgeschlossen werden.

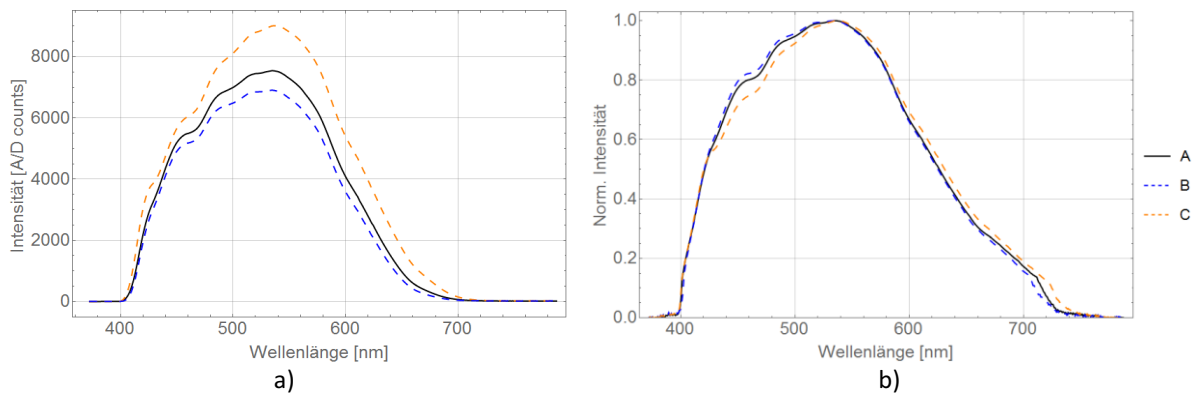


Abbildung 82: gemittelte Spektren über den Bereich in Abbildung 81. a) Messdaten. b) Normierte und Linearitätskorrigierte Spektren. A (schwarz): Alle Punkte, B (blau): ohne helle Streifen, C (orange) auf hellen Streifen.

Zwei Ursachen können zur Entstehung des Moiré-Musters beitragen: Zum einen wird das Messsignal beeinflusst: So kann die unterschiedliche Reflektivität von Kontaktfingern und Zelle die gemessene Lumineszenz durch eine stärkere Reflektion des Anregungslasers auf den Kontaktfingern erhöhen. Zum anderen kann das Einbettungsmaterial lokal inhomogen gealtert sein, so dass die Lumineszenz über den Kontaktfingern tatsächlich intensiver ist. In der Literatur finden sich analoge Beobachtungen von erhöhter Vergilbung von EVA auf Kontaktfingern bei Czanderna und Pern [35], die vermutlich auch auf die Lumineszenz übertragbar sind: Czanderna und Pern diskutieren zwei prinzipielle Ursachen erhöhter Vergilbung auf Kontaktfingern: Einerseits kann die erhöhte Reflektivität eine stärkere Photoalterung bewirken, andererseits kann es zu Wechselwirkungen mit Substanzen im Material der Kontaktfinger kommen, die die Alterung lokal beschleunigen [136]. Die Argumentation gilt gleichermaßen auch für Busbars: Bei der Mehrzahl der Module kann auf den Busbars eine intensivere Lumineszenz beobachtet werden.

An den hier untersuchten Modulen konnten keine weitergehenden Untersuchungen durchgeführt werden, die die Ursache des Moiré-Musters und möglicher besonderer Alterungserscheinungen auf den Busbars abschließend klären könnten. Eine Kombination beider Ursachen erscheint wahrscheinlich. Für eine verstärkte lokale Photoalterung spricht, dass der Effekt tendenziell deutlicher in Modulen auftritt, die beschleunigt UV gealtert oder Freibewittert wurden. Lumineszenzmuster, die an einzelnen Zellen beobachtet werden können, legen zumindest in Einzelfällen auch einen Einfluss durch das Material nahe. Zum Beispiel zeigt die Zelle A2 in Abbildung 49 e) in einem breiten Bereich um den linken Busbar stark erhöhte Lumineszenz, die vom Busbar auszugehen scheint. Die Erscheinung legt nahe, zu vermuten, dass eine Substanz im Material der Busbars beschleunigend auf die Degradation wirkt und eine Migration in das Einbettungsmaterial stattfindet, s. z.B. [35].

Gegenüber den Grundmustern der Lumineszenz heben sich diese Effekte jedoch als besondere Beobachtungen ab, und werden in der weiteren Betrachtung nicht berücksichtigt.

4.9 Zusammenfassung

In kommerziellen PV-Modulen mit üblichem Glas-Folie-Aufbau von sieben verschiedenen Herstellern werden Grundmuster der Lumineszenzintensität beobachtet, die sich auf allen Zellen eines Moduls qualitativ identisch wiederholen. Module, die ohne UV Einfluss gealtert wurden, unterscheiden sich von UV gealterten oder freibewitterten Modulen: Auf den Zellen der nur thermisch gealterten Module tritt eine von Rand zur Mitte der Zelle geringer werdende Lumineszenz auf. Auf den Zellen UV gealterter und freibewitterter Module treten lumineszenzarme Randbereiche sowie Plateaubereiche hoher Lumineszenz über der Zellmitte auf. Letztere Muster sind Vergilbungsmustern ähnlich, die an freibewitterten Modulen nach langer Zeit beobachtet werden können. Für das Verhalten der Lumineszenz in DH gealterten Modulen findet sich keine entsprechende Diskussion in der Literatur. Es wird jedoch bei langer DH Alterung eine stärkere Vergilbung am Rand der Zellen beobachtet, so dass es naheliegend ist, anzunehmen, dass auch für DH Alterung eine qualitative Ähnlichkeit der Lumineszenz zu Vergilbungsmustern besteht.

Auf einigen Zellen können zusätzlich Effekte beobachtet werden, die auf spezielle Fehlerarten hindeuten: So ist um Brüche und Risse in Zellen freibewitterter Module meist ein lumineszenzarmer Bereich zu beobachten.

Die Lumineszenzspektren sind qualitativ verschieden für Module, die mit und ohne UV Einfluss gealtert wurden. Die Lumineszenzspektren der nur thermisch gealterten Module zeigen eine Emission deren Maximum im Bereich 450-480 nm liegt. Eine qualitative Änderung der Lumineszenzmuster oder -Spektren durch den Einfluss von Feuchte kann nicht beobachtet werden. Die Spektren der Module die beschleunigter Bewitterung mit UV-Strahlung ausgesetzt wurden zeigen ein breiteres Emissionsspektrum, das im roten Spektralbereich bis zu ca. 700 nm reicht. Eine ortsabhängige Veränderung der Lumineszenzspektren wird bei den ohne UV Einfluss gealterten Modulen nicht beobachtet. Bei UV-gealterten und freibewitterten Modulen deuten sich Unterschiede zwischen dem Randbereich geringer Lumineszenz und dem Plateaubereich an, die aufgrund der Dynamik des Spektrometers jedoch nicht beurteilt werden können. Die ortsabhängigen Profile der Lumineszenz bei verschiedenen Wellenlängen zeigen eine Spektrale Abhängigkeit der Form des Übergangs vom lumineszenzarmen Randbereich zum Plateaubereich.

Die Lumineszenzintensität sowie die Breite der lumineszenzarmen Bereiche am Zellrand korrelieren mit der Expositionsdauer und den Klimabedingungen. Es kann abgeleitet werden, dass die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Lumineszenz des Einbettungsmaterials Temperatur, UV-Strahlung und der Abstand zum Rand der Zelle sind. Die Interdependenz der Auswirkung von Temperatur und UV-Intensität bzw. UV-Dosis auf die Lumineszenz kann anhand des vorhandenen Probensatzes noch nicht quantitativ beurteilt werden.

Die Lumineszenzintensität der Module nach verschiedenen Alterungsverfahren und die Breite der lumineszenzarmen Bereiche für zwei und drei Jahre freibewitterte Module, weisen Korrelationen zwischen verschiedenen Herstellern auf. Die beste Korrelation beider Parameter wird für die Hersteller C5 und C6 festgestellt, die das gleiche Einbettungsmaterial und eine Rückseitenfolie gleichen Aufbaus und gleich Dicke in ihren Modulen eingesetzt haben. Abweichungen zwischen den Modulen verschiedener Hersteller bzw. eine geringe Korrelation zwischen den Parametern können plausibel mit der Verwendung verschiedener Materialien in Einklang gebracht werden. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass diese Parameter charakteristisch für die Alterung der verwendeten Materialien sind und somit vermutlich geeignet um eine Charakterisierung der PV-Module zu frühen Zeiten einer Alterung zu ermöglichen.

5 Untersuchung spezifischer Fragestellungen

5.1 Verhalten der Lumineszenz nach dem Auftreten von Brüchen in der Zelle

5.1.1 Einleitung und Ziel der Untersuchung

Die in Kapitel 4 angeführten Untersuchungen zeigen auf, dass Risse und Brüche in den Zellen meist von einem Bereich verminderter Lumineszenz umgeben sind. In diesem Abschnitt soll aufgeklärt werden, welche Alterungsbedingungen Einfluss auf diesen Effekt haben und auf welcher Zeitskala dieser Effekt auftritt. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von M. Krüger [204] durchgeführt.

5.1.2 Proben und Methodik

Es wurden Minimodule der Größe 20x20 cm², bezeichnet als P und M Proben, sowie Kleinlamine der Größe 15x15 cm², bezeichnet als Proben 1105090n untersucht. Alle Proben weisen einen Glas-Folie-Aufbau und typische kommerzielle Einbett- und Rückseitenfolien (EVA, TPT) auf. Die Proben wurden von Solon (Deutschland) zur Verfügung gestellt. Ein Satz von vier Modulen wurde 1000 h und ein weiterer 2000 h unter DH vorgealtert, damit die Module eine alterungsbedingte Lumineszenz aufweisen. Danach wurden in diesen Modulen gezielt Brüche, bzw. Risse in der Zelle verursacht. Die Module wurden unter vier verschiedenen Bedingungen nach Einbringen der Risse wieder ausgelagert: DH (85°C/85r.h.), H (85°C), am Laborfenster¹⁷ (LF) sowie im Kühlschrank bei ca. 5°C (K) und im Kühlschrank unter UV-Strahlung (KUV)¹⁸. In regelmäßigen Abständen nach dem Einbringen der Risse wurden die Module mit orts aufgelöster Lumineszenz gemessen.

5.1.3 Ergebnisse

Die Beobachtungen an den verschiedenen Proben hinsichtlich eines Einflusses der Risse auf die Lumineszenz ist in Tabelle 9 zusammengefasst. Es ergibt sich der Schluss, dass nur unter Lichteinfluss ein Einfluss der Risse auf die Lumineszenz zu beobachten ist.

Tabelle 9: Übersicht über Alterung der Proben sowie Auswirkung der Risse auf die Lumineszenz.

Probe	Aufbau	Voralterung	Nachalterung	Korrelation zu Rissen
P1	EVA - TPT	2000 h DH	1000 h LF	Ja
P2	EVA - TPT	2000 h DH	1000 h H	Nein
P3	EVA - TPT	2000 h DH	1200 h K	Nein
P4	EVA - TPT	2000 h DH	1200 h DH	Nein
M1	FC-EVA - TPT	1000 h DH	1300 h DH	Nein
M2	FC-EVA - TPT	1000 h DH	1300 h H	Nein
M3	FC-EVA - TPT	1000 h DH	530 h K+ 830 h KUV	Nur nach UV: Ja
M4	FC-EVA - TPT	1000 h DH	330 h L + 1000 h LF	Nur nach LF: Ja ¹⁹
11050901	FC-EVA - TPT	2000 h DH	1000 h DH	Nein
11050904	FC-EVA - TPT	2000 h DH	330 h K+ 850 h LF	Nur nach LF: Ja
11050905	FC-EVA - TPT	2000 h DH	1000 h LF	Ja
11050906	FC-EVA - TPT	2000 h DH	1000 h H	Nein
11050907	Alternativ	2000 h DH	1000 h DH	Nein

¹⁷ Die Alterung erfolgte an einem Laborfenster mit Süd-Ausrichtung. Aufgrund der Absorption des Fensterglases liegt das transmittierte Sonnenspektrum im Bereich oberhalb von ca. 380 nm. Die Labortemperatur im Auslagerungszeitraum lag bei 18-23°C. Die Auslagerung der verschiedenen Proben begann im Zeitraum März bis April 2011.

¹⁸ Als UV Quelle wurde ein Gesichtsbräuner (efbe-Schott) mit vier Philips CLEO 15W UV Röhren in den Kühlschrank eingesetzt. Die Probentemperatur wurde dadurch auf ca. 10-15°C erhöht.

¹⁹ Die Korrelation ist bei dieser Probe weniger deutlich ausgeprägt als bei den anderen Proben.

Aus diesem Grund wird im Folgenden nur auf diejenigen Minimodule eingegangen, die in der Nachalterung Licht exponiert wurden.

Das Modul P1 wurde 2000 h DH vorgealtert und dann am Laborfenster ausgelagert. Das Modul M3 wurde 1000 h vorgealtert und im Anschluss 530 h im Kühlschrank gelagert und anschließend im Kühlschrank zusätzlich UV-Strahlung ausgesetzt. Das Modul M4 wurde zunächst im Labor im dunklen gelagert und danach am Laborfenster exponiert.

In Abbildung 83 a) ist das EL Bild des Modules P1 dargestellt. Ein dunkler Bereich am Zellrand ist auf die DH induzierte Degradation zurückzuführen und ist für die Betrachtung hier nicht relevant. Es wurden 6 Brüche an verschiedenen Stellen im Modul erzeugt. An den Bruchstellen entstanden meist mehrere parallele Risse. Die Verteilung der Lumineszenzintensität nach Abschluss der 2000 h Voralterung (Abbildung 83 b) ist typisch für DH gealterte PV-Module: Die Lumineszenzintensität nimmt vom Rand der Zelle zur Mitte hin ab (vgl. Abschnitt 4.4.2). Die erste Messung nach Beginn der Alterung am Laborfenster erfolgte nach ca. 70 h. In der Falschfarbendarstellung in Abbildung 83 c) ist eine Abnahme der Lumineszenz im Bereich um die Risse zu beobachten. Dieser Effekt nimmt an Kontrast und Breite mit der Alterungsdauer zu.

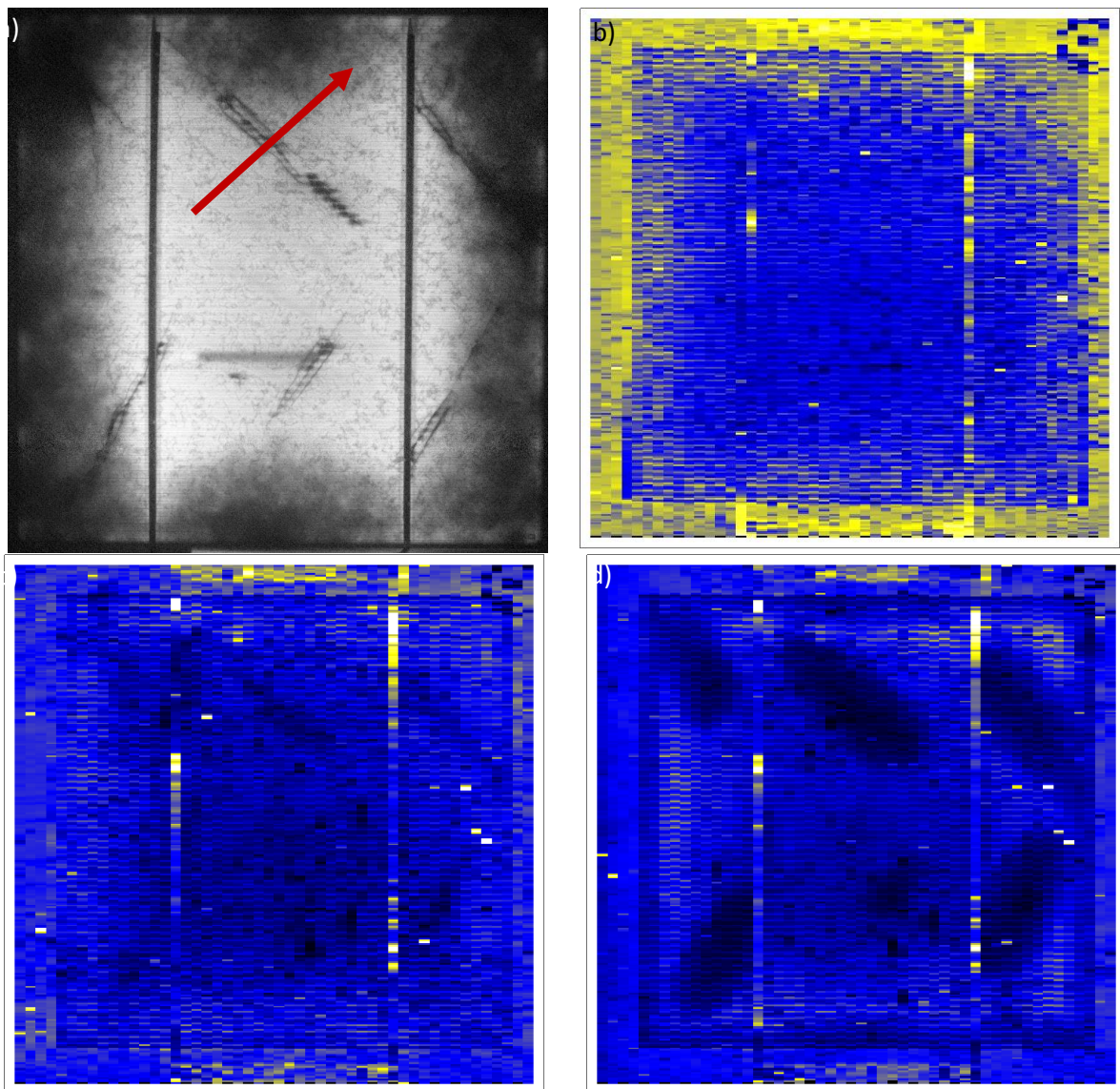


Abbildung 83: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Probe P1, nach der DH-Voralterung am Laborfenster gelagert. a) EL-Bild mit Brüchen, b) 0 h c) 73 h, d) 798 h nach einbringen der Risse. Die Intensitätsskalen sind nicht gleich skaliert, eine Intensitätsabnahme ist für c) und d) gegenüber b) qualitativ korrekt abgebildet.

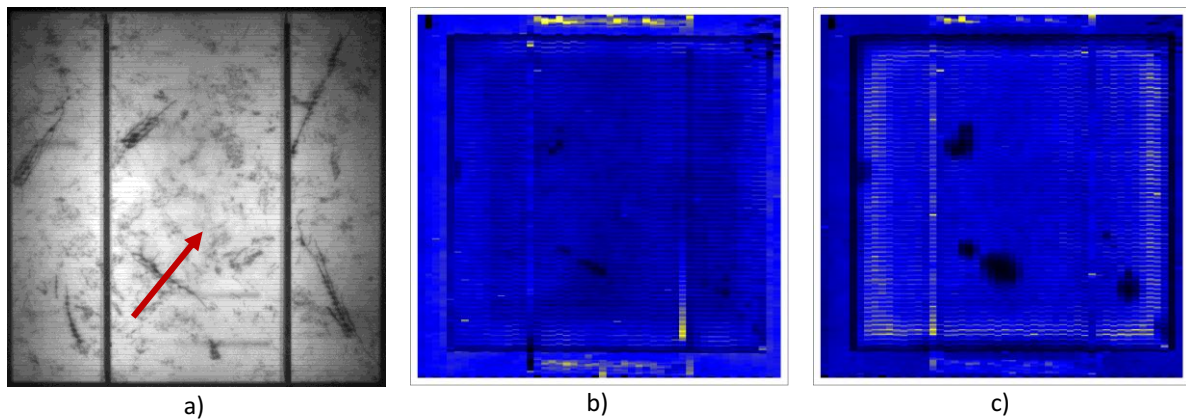


Abbildung 84: a) EL Bild der Probe M3 nach einbringen der Risse. Lumineszenz-Bild nach b) 49 h und c) 991 h UV-Exposition.

In Abbildung 84 a) ist das EL Bild des Moduls M3 nach Erzeugung der Risse dargestellt. Auch bei diesem Modul bilden sich die Brüche bevorzugt als mehrere parallele Risse aus. Das nur 1000 h DH vorgealterte Modul M3 zeigt gegenüber dem 2000 h DH vorgealterten Modul P1 eine geringere Zunahme der Lumineszenz zum Rand der Zelle. An der Korrelation der Lumineszenzintensität zu den Brüchen fällt jedoch auf, dass nicht entlang aller Risse ein Bereich verminderter Lumineszenz auftritt, sondern nur vereinzelt dunkle Bereiche auftreten, die allerdings klar mit den Rissen korrelieren.

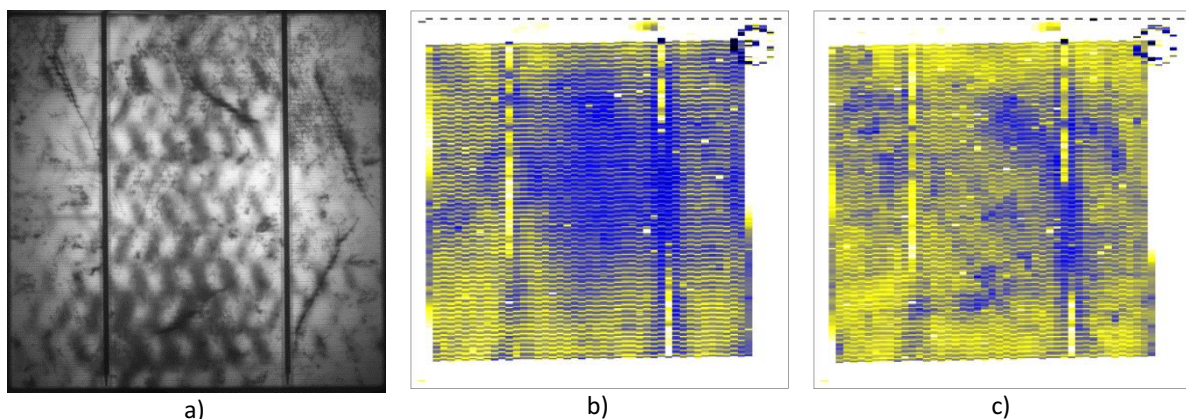


Abbildung 85: a) EL Bild der Probe M4 nach einbringen der Risse. Lumineszenz-Bild nach b) 330 h Alterung im Labor (dunkel) und nach c) 1000 h Exposition am Laborfenster.

Im Vergleich zum Modul M3 ist die Korrelation der Lumineszenzintensität zu den eingebrachten Rissen beim Modul M4 auch nach 1000 h Exposition am Laborfenster weniger deutlich (Abbildung 85) und daher nicht für eine quantitative Auswertung geeignet. Es treten, ähnlich wie für das Modul M3, nicht an allen Rissen, sondern nur bei einigen Rissen Bereiche verminderter Intensität auf. Das Modul M3 stammt aus der gleichen Serie wie das Modul M4. Da die Lumineszenz beider Module prinzipiell Effekte an Brüchen zeigt, ist es naheliegend anzunehmen, dass die eingebrachten Risse in diesem Modultyp zwar in der EL sichtbar werden, aber die Zelle nicht hinreichend beschädigt wurde um einen zusätzlichen Diffusionsweg zu öffnen.

In Abbildung 86 a) ist die integrierte Lumineszenzintensität²⁰ orthogonal zur Bruchachse entlang des Pfeils in Abbildung 83 a) für verschiedenen Alterungsdauern dargestellt. Da die Lumineszenzintensität aufgrund der DH-Voralterung insgesamt zum Rand der Zelle hin zunimmt wurde sie auf den Mittelwert im Bereich 5 - 6 cm normiert.

²⁰ Es wurde von 430 - 750 nm integriert.

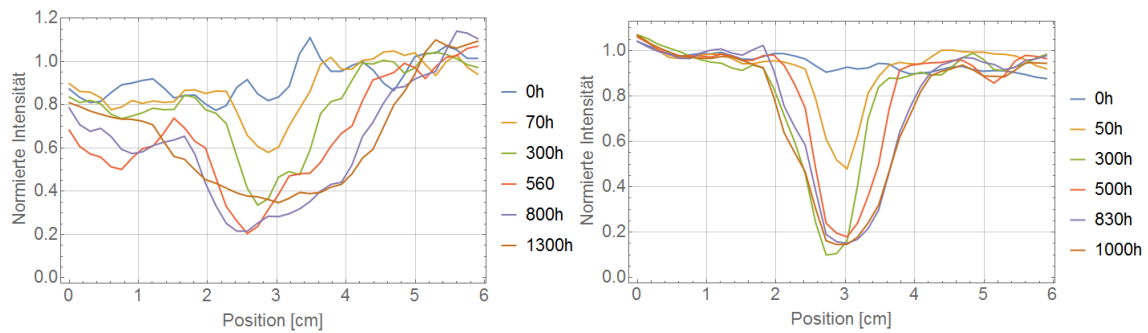


Abbildung 86: Verlauf der Lumineszenzintensität längs der in Abbildung 83 a) und Abbildung 84 a) skizzierten Linien der Module a) P1 und b) M3. Die Intensität wurde auf den Mittelwert am a) rechten und b) linken Rand normiert.

Bereits nach 70 h ist eine relative Abnahme der Intensität an der Bruchstelle deutlich. Die Intensität nimmt im Bereich der Bruchstelle im Zeitraum bis ca. 300 h auf ein Minimum von ca. 20 % des Wertes am rechten Rand des betrachteten Bereiches ab. Die Breite des Bereiches der verminderten Lumineszenz nimmt mit der Alterungsdauer weiter zu.²¹ Die Lumineszenzintensität des Moduls M3 wurde in Abbildung 86 b) auf den Mittelwert des Bereichs am Rand der Zelle von 0-1 cm normiert. Bereits nach ca. 300 h hat die Lumineszenzintensität auf der Bruchstelle auf ca. 20 % des Wertes neben dem Buch abgenommen. Danach ist zu beobachten, dass die Breite des Bereiches vermindelter Lumineszenz um die Bruchstelle weiter zunimmt.

Die Intensitätsverläufe um die Risse der Zellen P1 und M3 (Abbildung 86) können als Addition eines linearen Untergrunds und einer Gauß-Funktion gefittet werden. Die Halbwertsbreite der Gauß-Funktion ist in Abbildung 87 für beide Module über der Alterungsdauer dargestellt. Das Modul M3, welches bei niedriger Temperatur im Kühlschrank unter UV-Einfluss ausgelagert war, weist einen deutlich schmalen Bereich um den Riss herum auf als das am Laborfenster gealterte. Da es sich bei den Minimodulen P1 und M3 um verschiedene Module, mit verschiedener Voralterung und verschiedener Alterung handelt, kann aus den beobachteten Unterschied allerdings kein weiterführender quantitativer Schluss gezogen werden.

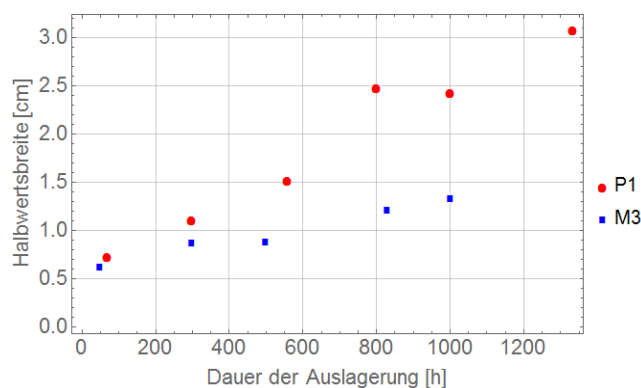


Abbildung 87: Halbwertsbreite der Bereiche niedriger Intensität um den betrachteten Riss der Proben P1 und M3 in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. P1 wurde am Laborfenster, M3 im Kühlschrank unter UV-Belichtung gelagert.

Vergleicht man das Verhalten der Lumineszenz mit dem der Vergilbung von EVA in freibewitterten PV-Modulen nach langer Exposition sind qualitativ analoge Beobachtungen festzustellen. In Modulen mit Vergilbung treten transparente Bereiche um Brüche und Risse sowohl in Zellen [205] als auch im

²¹ Die Messung nach 1300 h wurde mit einer höheren Anregungsleistung aufgenommen, sodass die veränderte Form auch durch veränderte Messbedingungen beeinflusst sein kann.

Frontglas [64] auf. Ein Ausbleichen der Vergilbung von Modulen, deren Frontglas und Zellen nach der Demontage gebrochen wurden, wurde in Carissa Plains beobachtet. Das vollständige Ausbleichen dauerte nach dem Brechen ca. ein Jahr unter undefinierten Bedingungen [206]. Für das Ausbleichen der Vergilbung werden in der Literatur photooxidative Prozesse verantwortlich gemacht [35, 207, 208], so dass die Diffusion von Sauerstoff durch den Riss in das Einbettungsmaterial eine wahrscheinliche Ursache ist. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass eine Diffusion schädlicher Stoffe aus dem Einbettungsmaterial heraus stattfindet [209]. Z.B. für Essigsäure ist bekannt, dass diese die Entstehung der Vergilbung beschleunigt [210]. Es ist ohne weitere Untersuchungen nicht auszuschließen, dass auch derartige Prozesse mit der Abnahme der Lumineszenz zusammenhängen.

5.1.4 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an künstlich eingebrachten Rissen in der Zelle von Minimodulen zeigen, dass bereits wenige Stunden nach dem Entstehen von Rissen unter Lichteinfluss eine deutliche Verminderung der Lumineszenzintensität um den Riss herum beobachtet werden kann. Die durchgeführte Untersuchung zeigt, dass es ohne Lichteinfluss bei keiner Probe zu einer verminderten Lumineszenz um die Risse kommt.

Die Zunahme der Breite des Bereiches um den Riss folgt auf der Zeitskala bis über 1000 h Alterung einem linearen Trend. Es besteht eine qualitative Korrelation zu Mustern der Vergilbung in Modulen nach langer Zeit der Freibewitterung. Dies legt nahe, dass die Breite der Bereiche nicht für beliebige Zeit weiter wächst, sondern einem Grenzwert zustrebt, der in der beobachteten Zeitspanne noch nicht erreicht wurde.

Für die Anwendung in der PV Industrie lassen sich hieraus mögliche Anwendungsszenarien entwickeln. Zum einen kann die Tatsache, dass die Breite der lumineszenzarmen Bereiche um die Risse herum langsam mit der Zeit zunimmt genutzt werden, um im Fall von Reklamationen Aussagen über das Alter von Rissen in der Zelle treffen zu können. Zum anderen eignen sich die Lumineszenzmuster, die sich in freibewitterten Modulen einstellen, zur Identifikation von Brüchen und Rissen in den Zellen. Gegenüber dem Standardverfahren, der Elektrolumineszenz, hat die Lumineszenz den Vorteil, dass die Module nicht demontiert oder kontaktiert werden müssen und an Ort und Stelle gemessen werden können.

Aus nachfolgenden Arbeiten anderer Autoren lassen sich z.B. Aussagen über mögliche Fehler in PV-Modulen aus der Statistik der auftretenden Bruchmuster ableiten: Insbesondere Köntges et al. nutzten diese Technik zur Charakterisierung von Brüchen in Freifeld-PV-Anlagen [40, 190, 191, 211]. Unter Verwendung von UV-Beleuchtung wurden in der Dunkelheit Fotos von Modulen in einer PV Anlage erstellt und die auftretenden Brüche wurden statistisch ausgewertet. So konnten die Autoren zeigen, dass die beobachtete Häufigkeitsverteilung des *cross-cracks* die Annahme bestätigt, dass dieser zufällig und produktionsbedingt auftritt. Andere Bruchmuster zeigen hingegen Häufigkeitsverteilungen, die darauf hindeuten, dass diese während Transport, Installation oder Exposition auftreten. Tendenziell weisen die mechanischen Stressbereiche des PV-Moduls bevorzugt Brüche auf. Die hohe Wahrscheinlichkeit für den Bruch parallel zum Busbar deutet einen starken Einfluss dieser Komponente auf das Bruchverhalten an [191], s. hierzu auch Abschnitt 4.8.5.

5.2 Korrelation der Lumineszenz zum Vernetzungsgrad

5.2.1 Einleitung und Ziel der Untersuchung

Der Vernetzungsgrad des Einbettungsmaterials stellt für PV-Module eine entscheidende Größe für die Lebensdauer dar [35, 111, 212]. Insbesondere die Bestimmung des Vernetzungsgrades im oder kurz nach dem Produktionsprozess ist daher industriell von großem Interesse. Konventionelle Methoden erfordern die Probenentnahme und sind daher nicht zerstörungsfrei anzuwenden, wodurch die Untersuchung auf wenige Stichproben beschränkt ist. Derartige Messungen sind in der Regel sehr zeitaufwendig. Es werden mehrere Stunden bis zu Tagen (vgl. Dynamisch-mechanische Analyse zu Soxhlet) benötigt, weshalb eine Rückkopplung auf den Prozess durch die so gewonnenen Ergebnisse unbefriedigend lange dauert.

Ziel der Untersuchungen in diesem Abschnitt ist es, zu ermitteln, ob und wie eine schnelle Bestimmung des Vernetzungsgrades im Rahmen der Produktion von PV-Modulen mittels Lumineszenz möglich ist. Hierzu werden zunächst Voruntersuchungen an Folien durchgeführt. Anschließend wird die Anwendung auf ein industrielles Testlaminat gezeigt.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse entstanden im Rahmen der Masterarbeit von M. Ralaiaisoa [213] und einer Kooperation mit dem *Institut für Solarenergieforschung Hameln* (ISFH) und wurden im *Journal of Polymer Research* publiziert [214]. Das industrielle Testlaminat wurde von P. Bentz (Solar-Fabik AG) präpariert, Ergebnisse der Untersuchungen wurden auf dem *SOPHIA Workshop PV-Module Reliability 2015* vorgestellt [215].

5.2.2 Aktueller Stand der Technik

Es gibt verschiedene Methoden den Vernetzungsgrad von EVA zu bestimmen [111, 216–218]. Das Standardverfahren ist die Gelgehaltbestimmung (Soxhlet-Extraktion) nach ASTM D2765-11 [219], bei der das untersuchte Material in einem Lösungsmittel gelöst und das Gewichtsverhältnis des unlöslichen Rests (Gelanteil) gegenüber dem Ausgangsgewicht bestimmt wird. Angegeben wird der Vernetzungsgrad üblicherweise in Prozent, so dass sich der Zusammenhang

$$\text{Vernetzungsgrad} = \frac{\text{Masse Gelanteil}}{\text{Ausgangsmasse}} \cdot 100$$

ergibt. Ein Nachteil ist, dass das Verfahren mehrere Stunden, bis zu einem Tag, dauert und in der Durchführung relativ anspruchsvoll ist. Andere Materialcharakterisierungsverfahren wie die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und die Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) liefern schon nach wenigen Stunden Ergebnisse, allerdings erfordern diese Verfahren ebenfalls die Zerstörung der Probe sowie eine Kalibrierung [216, 220–226].

Für den Einsatz an kompletten PV-Modulen kommen nur zerstörungsfreie Untersuchungsmethoden in Frage. In der Literatur wurden verschiedene Verfahren auf ihre Eignung hin untersucht: Mühleisen et al. konnten mittels Schallreflektionsmessung an Glas-Folien Modulen, eine Korrelation zwischen der Laminierdauer und der reflektierten akustischen Leistung sowie der Verschiebung der Resonanzfrequenz finden [97]. Schulze beschreibt in einem Patent, dass die Messung der dielektrischen Eigenschaften z.B. eines PV Laminates geeignet ist, den Vernetzungsgrad während des Laminiervorgangs zu ermitteln [227]. Bei Glas-Folien Modulen wurde von Lloyd et al. durch Nanoindentierung von der Rückseite aus der Kraft-Relaxationskurve auf den Vernetzungsgrad geschlossen [96]. Bei Glas-Glas Laminaten konnte die diffuse Transmission mit der Laminierdauer der Probe korreliert werden [228]. Raman Spektroskopie wurde von Chernev und Hirschl et al. als potenzielle Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades in PV-Modulen untersucht [111, 229]. Bei Normierung der Ramanspektren auf den höchsten Peak bei 2854 cm⁻¹ kann eine schwache Zunahme der vCH₂ Schwingung bei 2934 und 2903 cm⁻¹ und eine Abnahme der vCH₃ Schwingung bei

2885 cm⁻¹ beobachtet werden. Die Korrelation des mit Raman-Spektroskopie ermittelten Vernetzungsgrades zu dem mit anderen Methoden ermittelten Vernetzungsgrad zeigt jedoch noch ein „gewisses Offset“ [229], möglicherweise aufgrund der geringen spektralen Unterschiede oder unzureichender Mittelung über eine ausreichend große Probenfläche [229]. Trotz der Vielzahl bereits diskutierter Verfahren gibt es bis heute noch keine etablierte zerstörungsfreie Messmethode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades von EVA in kommerziellen PV-Modulen.

5.2.3 Untersuchungen an Folien

5.1.1.1 Probenpräparation

Am ISFH wurden kommerzielle EVA-Folien mit verschiedenen Vernetzungsgraden in einem Laminator für PV-Module präpariert. Hierfür wurden zwei Folien der Größe 145 mm × 125 mm aufeinander laminiert, wobei diese zwischen Schutzfolien aus Fluoropolymer gelegt wurden, um ein Anhaften des EVA am Laminator sowie Schutz für den Transport zu gewährleisten. Der Laminator wurde mit vordefinierten Temperaturprofilen auf 150°C aufgeheizt. Bei 150° wurde die Probe auf dieser Temperatur gehalten, die Haltezeit wurde zwischen 11 und 19 Minuten variiert. Der Vernetzungsgrad der Proben sollte entsprechend dem Temperaturprofil 30 %, 70 % und 90 % erreichen. Unvernetzte Referenzproben mit gleicher Textur und Beschaffenheit wurden durch ansonsten identische Behandlung der Folien hergestellt und im Laminator bei maximal 90° für 8 Minuten aufgeschmolzen. Da damit die für die Vernetzungsreaktion erforderliche Temperatur nicht erreicht wird, können diese als unvernetzte Proben betrachtet werden. Die Folien wurden sofort nach der Haltezeit auf Eis gekühlt und einzeln, nach Vernetzungsgrad sortiert für den Transport vom ISFH zur HU Berlin in luftdichte und lichtundurchlässige alumierte Taschen verpackt. Die Proben wurden bis zur Messung kühl und im Dunkeln gelagert und unmittelbar nach dem Öffnen der Packung ohne weitere Präparation analysiert. Die Benennung der Proben erfolgt im Folgenden mit den Zielvernetzungsgraden von 0 %, 30 %, 70 % und 90 %.

Der jeweils erreichte Vernetzungsgrad wurde am ISFH rheometrisch charakterisiert. Basierend auf der Gummi-Elastizitätstheorie ist der Speichermodul G' , oberhalb der Schmelztemperatur, aufgenommen mit DMA im Schermodus, linear mit der Vernetzungsdichte ν_e korreliert [230], sodass während oder unmittelbar nach dem Vernetzungsprozess experimentell über den Zusammenhang

$$G' = \nu_e \cdot R \cdot T + G'(t_0)$$

der Vernetzungsgrad aus einer DMA bestimmt werden kann [111, 217, 220, 222, 231, 232]. R ist die Universelle Gaskonstante und T die Temperatur, $G'(t_0)$ ist der Speichermodul des unvernetzten Materials. Der Vernetzungsgrad χ errechnet sich unter Vernachlässigung von $G'(t_0)$ als Quotient des Speichermoduls $G'(t)$ der untersuchten Probe zum Zeitpunkt t und dem Speichermodul des voll vernetzten Materials $G'(t_\infty)$:

$$\chi(t) = \frac{G'(t)}{G'(t_\infty)} \cdot 100$$

Zur Bestimmung der Vernetzungsparameter wurde die Vernetzungsreaktion mit dem im Laminator verwendeten Temperaturprofil in einer DMA (Anton Paar Physica MCR 301 DMA) mit einer Auslenkung von 0.1 % bei 1 Hz an Proben der EVA-Folie mit 18 mm Durchmesser durchgeführt. In der DMA kann der Zusammenhang des Vernetzungsgrades zur Haltezeit des Temperaturprofils ermittelt werden, woraus der Vernetzungsgrad für die Proben im Laminator errechnet wird.

Basierend auf der Messung von 5 Proben wird die absolute Genauigkeit für die Bestimmung des Vernetzungsgrades auf 1 % bestimmt. Unter Berücksichtigung der Temperaturinhomogenität im Laminator ergeben sich jedoch Fehler von 7 %, 4 % und 2 % für die 30 %, 70 % und 90 % Proben. Die Zeitunsicherheit durch das rechtzeitige Beenden der Haltezeit, das Öffnen des Laminators und den

anschließenden Kühlvorgang führt zusätzlich zu einem Fehler von ± 25 Sekunden für die Haltezeit. Der mittlere erzielte Vernetzungsgrad wurde separat an identischen Folien bestimmt, die im Laminator unter den gleichen Bedingungen präpariert wurden. Basierend auf der Fehlerbetrachtung sowie der Messung der separaten Folien, haben die untersuchten Proben Vernetzungsgrade von $38 \% \pm 19 \%$, $71 \% \pm 10 \%$ und $90 \% \pm 7 \%$.

Die Lumineszenzuntersuchungen wurden auf den Folien an zwei Bereichen von ca. $4 \times 1 \text{ cm}^2$ durchgeführt. Die Untersuchung der Folien über größere Bereiche war aufgrund der Folienbeschaffenheit und der Möglichkeit diese plan einzuspannen nicht möglich. Die Messungen erfolgten mit dem Hamamatsu Spektrometer, weiterhin wurde bei diesen Messungen der UV-Filter eingesetzt. Da sich herausstellte, dass die Folien vereinzelt Staubeinschlüsse aufwiesen, wurden einige Punkte, die eindeutig dem Staubeinfluss zuzuordnen waren, manuell aus dem Datensatz entfernt, s. [213].

5.1.1.2 Korrelation der Lumineszenz zum Vernetzungsgrad

Die Lumineszenzspektren wurden über jeden Bereich gemittelt, die Spektren sind in Abbildung 88 dargestellt. Es kann beobachtet werden, dass die stärker vernetzten Proben auch eine intensivere Lumineszenz aufweisen. Die Spektren der 30 %, 70 % und 90 % Proben unterscheiden sich vom Spektrum der unvernetzten Probe. Qualitative Unterschiede der Spektralform zwischen den vernetzten Proben werden nicht beobachtet.

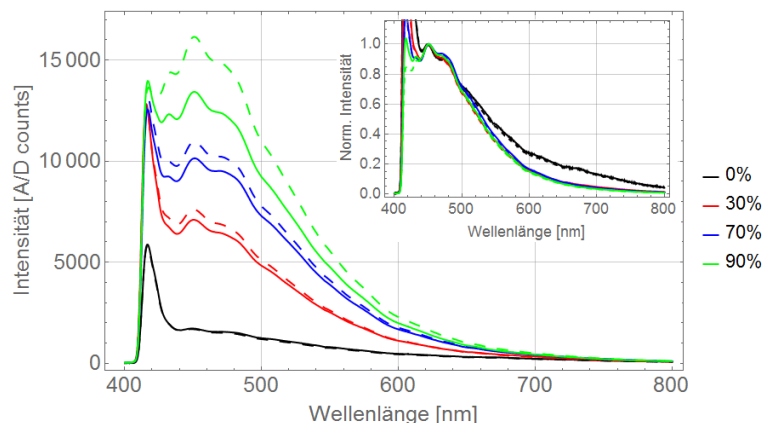


Abbildung 88: Spektren der EVA-Folien, Die Farben markieren die Vernetzungsgrade, die durchgezogenen und gestrichelten Linien entsprechen jeweils den Spektren der zwei verschiedenen Bereiche. Im Inset sind die auf die Emission um 450 nm normierten Spektren gezeigt. Nachdruck (ohne Inset) von [214] mit Genehmigung von Springer. (Originale Bildunterschrift: „Averaged spectra over the scanned area at two different positions (solid and dotted lines), color coded according to the degree of crosslinking: black: 0 %, red:38 %, blue:71 %, green: 90 %. The deviation between the two scanned sites may be taken as an indication of the error of the measurement procedure“)

Für die weitere Analyse wird die Intensität bei 450 nm ausgewertet. In Die Intensität wird mit einer linearen Funktion für die Abhängigkeit der gemessenen Intensität I vom Vernetzungsgrad χ_{rel} gefittet: $I = m \cdot \chi_{rel} + b$, wobei die Parameter m und b durch den Fit angepasst werden, s. Abbildung 89. Es ergibt sich für diesen Messaufbau und das untersuchte EVA:

$$\chi_{rel} = \frac{I - 1700}{133}.$$

Die vertikalen Fehlerbalken in Abbildung 89 entsprechen der Abweichung der gemittelten Intensität der zwei Bereiche, die beobachtete Abweichung liegt nicht außerhalb des statistischen Fehlers von ca. 10 %.

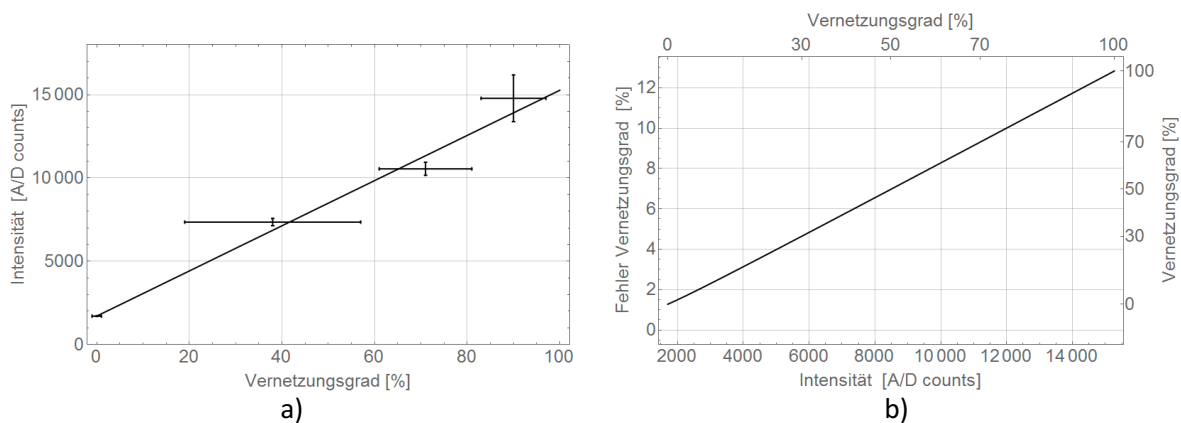


Abbildung 89: a) Intensität der Lumineszenz bei 450 nm in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades mit einem linearen Fit. b) Darstellung des Vernetzungsgrades in Abhängigkeit der Lumineszenzintensität und des rechnerisch ermittelten Fehlers der Bestimmung eines Vernetzungsgrades aus einer Lumineszenzmessung. Nachdruck von [214] mit Genehmigung von Springer. (Originale Bildunterschrift: a) „Average of the luminescence intensity at 450 nm for the four degrees of crosslinking with a linear fit of the data“ b) „(Left scale) Error of the degree of crosslinking (in absolute %) as a function of the measured luminescence intensity. (Right scale) degree of crosslinking corresponding to the error scale (e.g. at a crosslinking density of 70% the error is 10 %). (Top scale) degree of crosslinking corresponding to the intensity scale“)

Der Fit der Daten mit einer linearen Funktion weist einen Korrelationskoeffizienten von 0,996 auf (Pearson). Da es bisher kein theoretisches Modell zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Lumineszenzintensität und dem Vernetzungsgrad gibt, ist momentan kein Anlass gegeben von einem anderen Zusammenhang auszugehen. Mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung und dem statistischen Fehler der Intensität von 10 % ergibt sich prinzipiell eine quadratische Fehlerfunktion. Wie in Abbildung 89 b) dargestellt, kann die Funktion linear approximiert werden. So kann ein Fehler von 2 % absolut und 12 % relativ abgeschätzt werden.

5.2.4 Untersuchung an einem industriellen Testlaminat

Ziel der Untersuchung an einem speziellen Testlaminat ist zu ermitteln, ob eine mögliche (Temperatur-)Inhomogenität auf Modulskaala im Produktionsprozess von Solarmodulen durch eine Lumineszenzmessung des Moduls nach der Produktion erkannt werden kann.

5.1.1.3 Probe und Methodik

Ein Testlaminat wurde im industriellen Produktionsprozess bei der Solar-Fabrik AG hergestellt. In Abbildung 90 a) ist ein Elektrolumineszenzbild des Laminats gezeigt, in diesem werden keine Auffälligkeiten festgestellt. Zur eindeutigen Benennung einzelner Zellen werden diese wie in Abbildung 90 mit A1 bis F12 benannt.

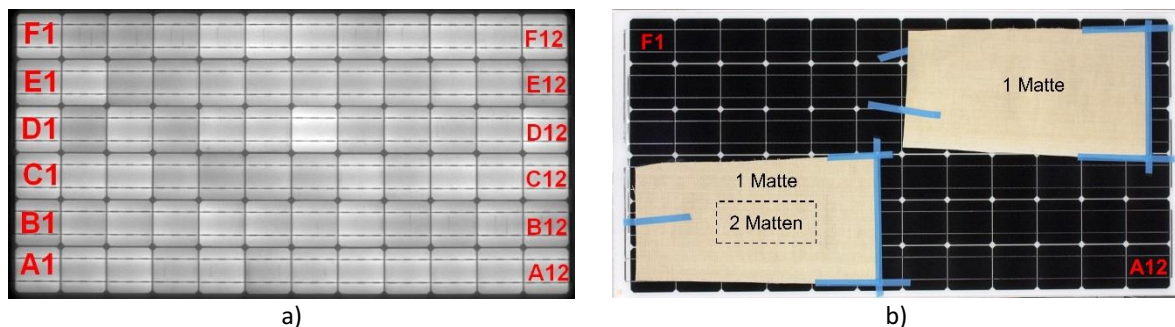


Abbildung 90: a) Elektrolumineszenzbild des Testlaminats mit Nomenklatur zur Benennung der Zellen auf dem Modul, die Anschlussdose wäre auf der linken Seite. b) Position der Matten auf dem Laminat. [233]

Auf das Frontglas des Testlaminats wurden vor dem Laminierprozess ca. 0,6 mm dicke, teflonbeschichtete Matten aus einem Glasfaserwerkstoff geklebt - wie auf dem Foto in Abbildung 90 b) zu sehen. Die Wärmeleitfähigkeit der Matten ist quantitativ nicht bekannt, eine thermisch isolierende Wirkung wird aber unterstellt. Im Bereich der Matten sollte es zu geringerer Vernetzung kommen.

Das Testlaminat wurde nach der Produktion lichtdicht verpackt und zur HU Berlin gesendet. Das Laminat wurde direkt auf den Probenwagen des Lumineszenz-Messplatzes gelegt. Die z-Achse wurde wie für die PV-Module in Abschnitt 4.3.1 beschreiben, so justiert, dass die Signalintensität im Bereich um 500 nm maximiert wurde. Der UV-Filter wurde zunächst nicht verwendet. Die Lumineszenz wurde mit dem Hamamatsu Minispektrometer (10083CA) aufgenommen. Die Anregungsleistung wurde mit 11,4 mW höher als für gealterte Module gewählt.

5.1.1.4 Betrachtung der Lumineszenzintensität des Testlaminats

Für die in Abbildung 91 dargestellte Verteilung der Gesamtintensität wurden die Lumineszenzspektren über den Bereich von 445 nm bis 570 nm integriert. Vor der Auswertung der Messung war unbekannt, welche Form und Position die Matten hatten. Auf Basis der Lumineszenzmuster in Abbildung 91 liegt es nahe, mindestens zwei unabhängige Effekte anzunehmen:

(Effekt 1) Einige Zellen (E10-12, C10-12 und A4-12) sind längs des Strings in aufeinanderfolgender Weise auffällig, eine Änderung der Lumineszenz tritt genau von einer Zelle zur Nächsten auf.

(Effekt 2) Die Bereiche oben-rechts/unten-links weisen eine deutliche niedrigere Intensität auf. Der Bereich oben-rechts zeigt eine etwas höhere Intensität als der Bereich unten-links. Die Lumineszenzänderung tritt nicht exakt an den Zellkanten auf, sondern erscheint etwas gradueller, insbesondere auf den Zellen D1-D6, E6, F6 sowie C7-C12.

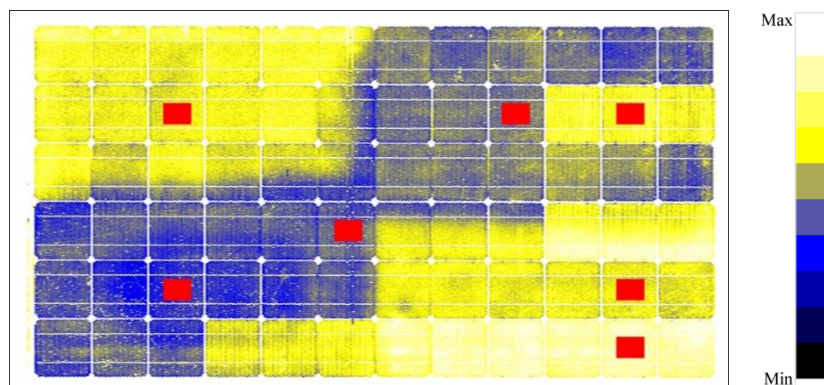


Abbildung 91: Intensität der Lumineszenz integriert über den Bereich von 445 nm bis 570 nm. Die Farbskala wurde auf optimalen Kontrast skaliert. Die rot markierten Flächen entsprechen den Bereichen, über die Spektren gemittelt wurden.

Die Intensität der Lumineszenz korreliert unter Vernachlässigung von Effekt 1 mit der Anzahl der Matten: Um die Zelle B3 ist die Intensität am geringsten (2 Matten), im oberen rechten Quadrant ist sie etwas höher (1 Matte) die Bereiche ohne Matten zeigen nochmal deutlich intensivere Lumineszenz.

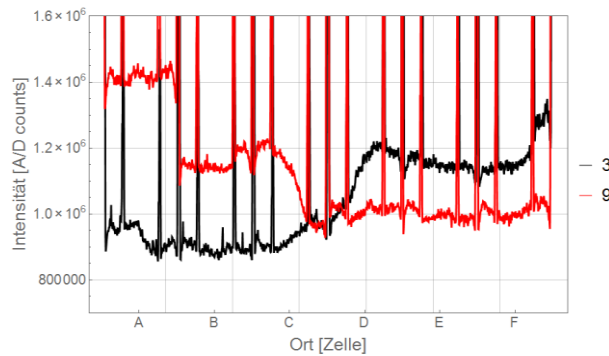


Abbildung 92: Gesamtintensität der Lumineszenz integriert im Bereich von 445 nm bis 570 nm. Spalte 3 (schwarz) und Spalte 9 (rot). Die intensiven „spikes“ sind den Busbars sowie der Rückseitenfolie im Bereich zwischen den Zellen zuzuordnen.

Der Verlauf der Gesamtintensität entlang einer Linie wird für zwei Zell-Spalten in Abbildung 92 verglichen. Hierfür wurden Spalte 3 und Spalte 9 gewählt, da Spalte 3 einen Bereich mit bis zu zwei Matten enthält und Spalte 9 einen Bereich mit einer Matte, wobei Spalte 9 die Zelle A als auffällige Zelle (Effekt (1)) enthält. Es ist deutlich zu sehen, dass die Lumineszenzintensität mit der Anzahl der eingebrachten Matten korreliert. Der Unterschied zwischen Bereichen mit einer und zwei Matten ist allerdings geringer als zwischen den Bereichen mit und ohne Matte. Die intensiven „Spikes“ in Abbildung 92 sind den Busbars sowie der Rückseitenfolie im Bereich zwischen den Zellen zuzuordnen.

5.1.1.5 Betrachtung der Spektralinformation des Testlaminats

In den Spektren in Abbildung 93 lässt sich erkennen, dass die Lumineszenzintensität im Bereich 400 bis 600 nm eine Korrelation zur Zahl der eingebrachten Matten aufweist, die Emission im Bereich um 680 nm ist unabhängig davon.

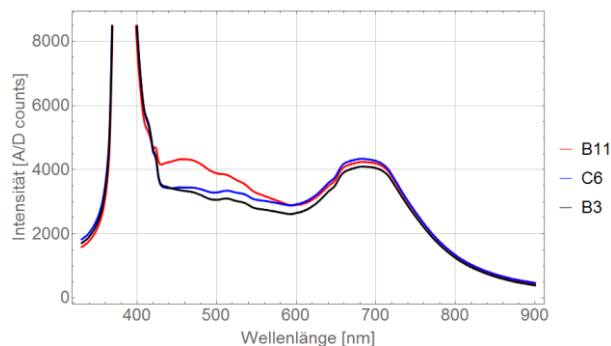


Abbildung 93: Gemittelte Spektren der Zellen B3, C6 und B11. Im Bereich der Zelle B3 lagen zwei, im Bereich der Zelle C6 eine und im Bereich der Zelle B11 keine Matte.

In Abbildung 94 sind die Spektren der Zellen mit jeweils gleicher Mattenzahl, mit und ohne Auffälligkeit (Effekt 1) dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die Spektralform der Lumineszenz auf den Zellen mit und ohne Auffälligkeit im Bereich von ca. 450 nm bis ca. 650 nm ähnlich ist, die Spektren der auffälligen Zellen aber im Bereich bis ca. 650 nm eine höhere Intensität aufweisen.

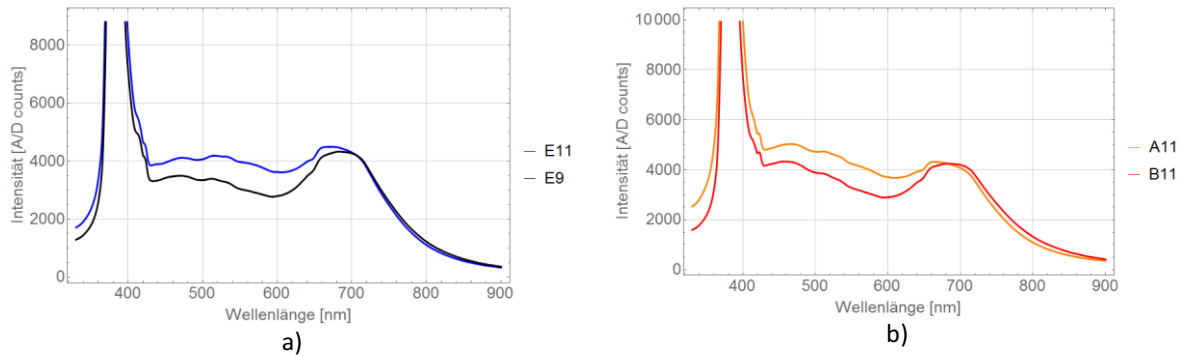


Abbildung 94: Vergleich der Spektren einer Zelle mit Auffälligkeit (Effekt 1) und einer Zelle ohne, a) in einem Bereich mit Matte, Zelle E9 und Zelle E11, und b) einem Bereich ohne Matte, Zelle B11 und Zelle A11.

Da im Bereich unterhalb der Laseranregungswellenlänge ebenfalls eine höhere Intensität zu beobachten ist, wird von der Intensität der Lumineszenz bei 458 nm die Intensität im Bereich des kurzwelligen Ausläufers des Peaks des Anregungslasers bei 335 nm subtrahiert. Abbildung 95 zeigt das hinsichtlich des Kontrastes optimierte Bild dieser Differenzintensität. Die Differenz zeigt eine gute Korrelation mit der Lage und Zahl der isolierenden Matten. Das Bild legt daher die Vermutung nahe, dass die Auffälligkeit einzelner Zellen (Effekt 1) durch geeignete Auswertung unterdrückt werden kann.

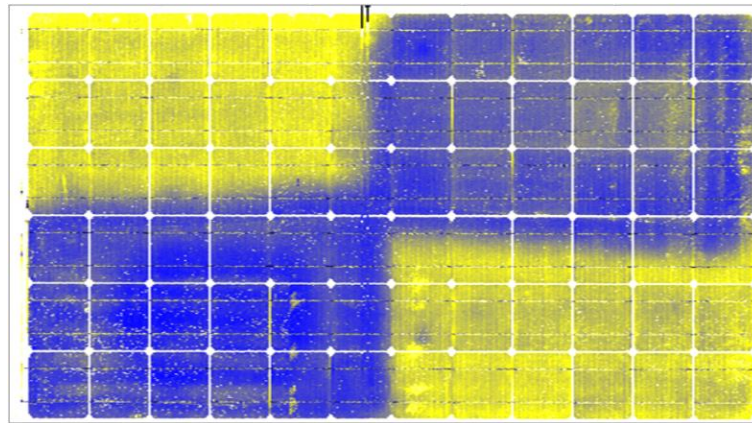


Abbildung 95: Differenz der Intensität der Lumineszenz bei 458 und 335 nm.

5.1.1.6 Optimierungsmöglichkeiten der Messung und Auswertung für technischen Einsatz

Die Tatsache, dass im Spektralbereich bis ca. 420 nm der Ausläufer der Reflektion des Anregungslasers nicht von der Lumineszenz unterschieden werden kann, deutet darauf hin, dass möglicherweise starke Streuung für diesen Effekt verantwortlich ist. Es wurde daher versucht, den Streueinfluss zu reduzieren, indem die Messung des Testlaminates mit einem Winkel von 18° zwischen optischer Achse des Messkopfes und der senkrechten auf die Probe wiederholt wurde. Die Untersuchung der Intensitätsmuster bei verschiedenen Wellenlängen (Abbildung 96) ermöglicht es, drei verschiedene Muster in verschiedenen Spektralbereichen zu identifizieren: Im Bereich bis 420 nm ist eine von Zelle zu Zelle schwankende Intensität zu beobachten, wobei mehrmals einige, innerhalb eines Strings

aufeinanderfolgende, Zellen sich ähnlich verhalten. Im Spektralbereich von 420 bis ca. 570 nm

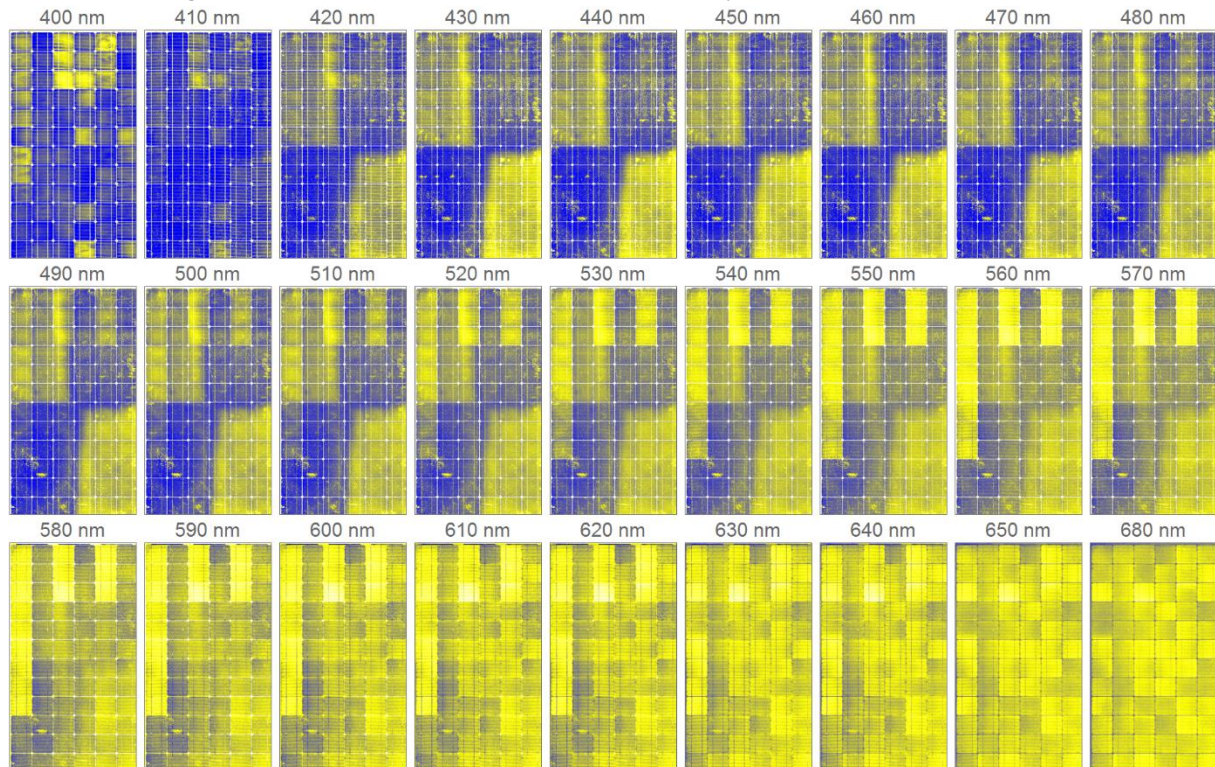


Abbildung 96: Lumineszenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen von 400 nm bis 680 nm, Messung mit einem Winkel von 18° zur senkrechten auf die Probe. Die Intensitätsskala wurde gleitend auf den Mittelwert bei der jeweiligen Wellenlänge angepasst.

Ist ein Zusammenhang zwischen der Intensitätsverteilung und der Zahl und Position eingebrachten Matten beobachtbar. Im Spektralbereich ab ca. 450 bis 650 nm ist erneut zu beobachten, dass die Lumineszenzintensität einiger in den Strings konsequenter Zellen sich abrupt von einer Zelle zur benachbarten ändert. Ab ca. 650 nm ist kein systematisches Muster mehr erkennbar.

Es ist festzustellen, dass eine Veränderung des Winkels zwischen optischer Achse des Messkopfes und der senkrechten auf die Probe die beobachtbaren Muster nicht grundsätzlich verändert und diese auch nicht schwächer werden (s. zum Vergleich die äquivalente Darstellung einer senkrechten Messung, Abbildung 162 im Anhang). Bei einer Reflektion an glatten Oberflächen wäre intuitiv zu erwarten, dass derartige Störeffekte durch die Veränderung des Winkels verringert werden. Vermutlich aufgrund der Texturierung der Oberfläche der Solarzellen, tritt ein derartiges Verhalten hier nicht auf. Die Veränderung des Winkels zwischen optischer Achse des Messkopfes und der Probe hat daher nur einen geringen Einfluss, bzw. kann nicht für alle Zellen gleichermaßen optimiert werden.

Durch den Einsatz des UV-Langpassfilters kann der Störeinfluss bei kurzen Wellenlängen reduziert werden. Die Verteilung der Intensität bei 430 nm kann mit der Zahl und Lage der eingebrachten Matten korreliert werden: Abbildung 97 zeigt die Intensität bei 430 nm eines Scans unter Verwendung des Langpassfilters. Eine zellabhängige Veränderung der Lumineszenzintensität, die ab ca. 460 nm deutlich zu beobachten ist, tritt allerdings auch bei der Messung mit dem Langpassfilter auf, s. Abbildung 163 im Anhang.

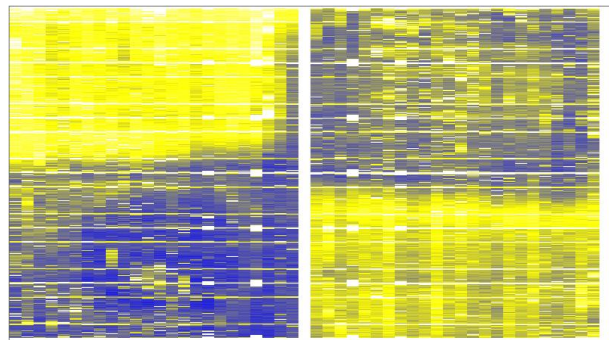


Abbildung 97: Intensität bei 430 nm, mit Langpassfilter.

Es kann aktuell nicht beurteilt werden, ob die Störeinflüsse auch für PV-Module anderer Hersteller zuverlässig unterdrückt, bzw. durch spektrale Auswertung eliminiert werden können. Daher wird an dieser Stelle ein weiterer Ansatz vorgeschlagen, der in der Ausnutzung der Tatsache besteht, dass der UV-Einfluss des Anregungslasers zu einer Abnahme der Lumineszenz führt. Bei üblichen Integrationszeiten von 100 ms pro Pixel ist diese Intensitätsänderung vernachlässigbar. Belichtet man jedoch einen Punkt über längere Zeit, nimmt die Intensität zum Teil deutlich ab. Messungen der Lumineszenz des Glases oder der Zelle (s. Abschnitt 3.2.4) zeigen keine Veränderung der Lumineszenz durch einen andauernden Einfluss des UV-Lasers. Es erscheint daher naheliegend anzunehmen, dass hauptsächlich die Lumineszenz des EVA durch die UV-Belichtung reduziert wird, die Störeffekte jedoch wenig beeinflusst werden.

Das Testlaminat wurde daher orts- und zeitaufgelöst abgerastert. Jeder Punkt wurde für 20 s mit dem Anregungslaser belichtet. In Abbildung 98 ist das erste Spektrum und das Spektrum nach 20 s Belichtung sowie deren Differenz gezeigt. Die dargestellten Spektren wurden über den Bereich einer Zelle mit (F12) und einer Zelle ohne Matte (A12) gemittelt. Die resultierenden Zeit-Differenzspektren zeigen ein Emissionsmaximum um 460 nm und liegen in einem ähnlichen Spektralbereich, wie auch die Lumineszenz von thermisch gealterten Modulen.

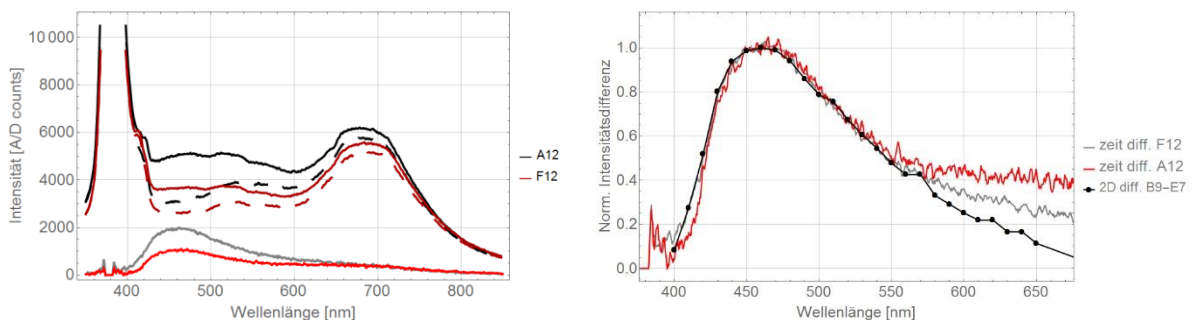


Abbildung 98: a) Spektren auf der Zelle A12 (keine Matte) und F12 (eine Matte). Gestrichelt dargestellt sind die Spektren nach 20s, Grau und heller Rot dargestellt sind die Zeit-Differenzspektren der ersten und letzten Messung der Zellen A12 und F12. b) Vergleich der Zeit-Differenzspektren aus a) mit dem Spektrum das durch die Differenz der Spektren gemittelt über der Zelle B9 (keine Matte) und E7 (eine Matte) gebildet wird.

Die Form des Spektrums, das durch Differenzbildung zwischen dem Spektrum auf einer Zelle mit und einer Zelle ohne Matte entsteht, ist identisch zu den Zeit-Differenzspektren (Abbildung 98 b). Da anzunehmen ist, dass die Unterschiede zwischen den Spektren auf den Zellen mit und ohne Matte auf Unterschiede in der Vernetzung der EVA Schicht zurückzuführen sind, spricht diese Ähnlichkeit für die Annahme, dass die Zeit-Differenzspektren nur auf die Veränderung der EVA-Lumineszenz zurückzuführen sind.

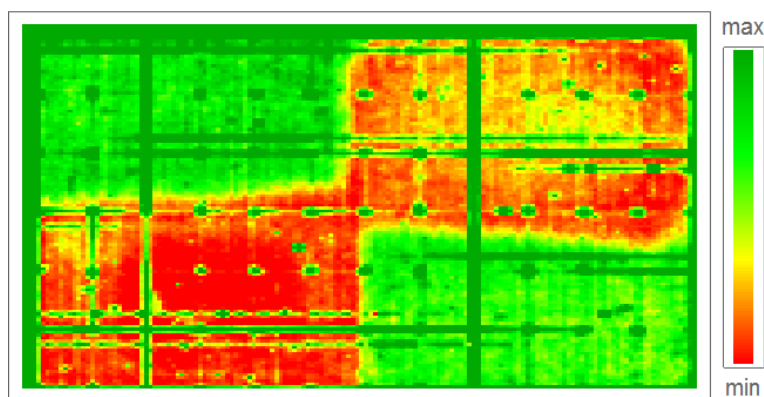


Abbildung 99: Intensitätsverteilung der integrierten Differenzspektren.

Die Intensität der Zeit-Differenzspektren ist in den Bereichen ohne Matten am größten. Integriert man die Zeit-Differenzspektren von 430 nm bis 510 nm und stellt diesen Wert orts aufgelöst dar, erhält man die in Abbildung 99 dargestellte Verteilung, die sehr gut mit den eingebrachten Matten korreliert (um eine Verwechslung mit den absoluten Intensitäten auszuschließen, wurde die Farbskala dieser Darstellung anders gewählt).

Es erscheint mit dieser Methode möglich, unabhängig von den störenden Eigenschaften anderer Komponenten durch zeitaufgelöste Messung einen Wert zu ermitteln, der mit dem EVA-Vernetzungsgrad in PV-Modulen korreliert.

5.2.5 Zusammenfassung

An kommerziellen EVA-Folien kann unmittelbar nach der Produktion eine Korrelation der Lumineszenzintensität und der Dauer des Laminierprozesses festgestellt werden. Eine lineare Funktion ist geeignet, um den Zusammenhang zwischen der Lumineszenzintensität bei 450 nm und dem mittels DMA bestimmten Vernetzungsgrad zu beschreiben.

Ein Testlaminat wurde im Industrieprozess inhomogen vernetzt, indem thermisch isolierende Matten vor dem Laminiervorgang auf das Laminat geklebt wurden. Das Muster der Lumineszenzintensität zeigt eine Korrelation zur Lage und Zahl der thermisch isolierenden Matten. Aus der Untersuchung lässt sich schließen, dass das Verfahren auch für die Beurteilung der Vernetzung von EVA in PV-Modulen unmittelbar nach der Produktion geeignet ist.

Die Lumineszenzintensität von EVA ist unmittelbar nach der Produktion eines Moduls im Vergleich zur Lumineszenz der anderen Komponenten gering. Es wird beobachtet, dass Signale, die von anderen Komponenten stammen, die EVA-Lumineszenz überlagern. Insbesondere eine Lumineszenz, die vermutlich durch die Zellen verursacht wird, erschwert die Untersuchung des Vernetzungsgrades mittels Lumineszenz. Es wurde gezeigt, dass eine Eliminierung dieser Einflüsse durch Berechnung der Differenz der Lumineszenzintensität bei heuristisch ermittelten Wellenlängen möglich ist. Die Auswertung einer zeitaufgelösten Messung bei kontinuierlicher UV-Anregung zeigt ebenfalls eine gute Korrelation zur Lage und Zahl der thermisch isolierenden Matten, ohne dass störende Lumineszenzsignale gezielt mit heuristischen Parametern entfernt werden müssen.

Aufbauend auf den in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen findet sich bei Morlier et al. ein Verfahren, bei dem zur Lumineszenzdetektion eine Fotokamera verwendet wird. Es wird gezeigt, dass die fotografisch ermittelte Intensität ebenfalls mit der Laminierdauer von Minimodulen korreliert [234], eine quantitative Aussage konnte jedoch nicht abgeleitet werden. In Anbetracht der in diesem Kapitel diskutierten Störeinflüsse durch Komponenten des Solarmoduls ist anzunehmen, dass besonders eine fotografische Technik ohne Spektralauflösung es erforderlich macht, diese Effekte geeignet zu charakterisieren oder zu unterdrücken.

Die schnelle und zerstörungsfreie Charakterisierung des Vernetzungsgrades ist nach wie vor eine Fragestellung, für die es noch keine zufriedenstellende Lösung gibt. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse werden die hier vorgestellten Untersuchungen zur Korrelation der Lumineszenz und des Vernetzungsgrades im Rahmen eines aktuell laufenden BMBF-Verbundprojektes (LAURA) weiter verfolgt: Aktuell wird in der Arbeitsgruppe ein Aufbau zur konfokalen Detektion der EVA Lumineszenz entwickelt, um die Störeinflüsse auf die Lumineszenz möglichst zu minimieren. Weiterhin ist die quantitative und statistische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Lumineszenz und Vernetzungsgrad in PV-Minimodulen mit verschiedenen kommerziellen EVA-Sorten Gegenstand aktuell laufender Untersuchungen - ebenso wie die Frage, ob die zeitaufgelöste Messung unter UV-Belichtung geeignet ist, um den Vernetzungsgrad in PV-Modulen auch quantitativ charakterisieren zu können.

6 Entwicklung und Testung eines miniaturisierten Aufbaus zur gleichzeitigen Applikation unterschiedlicher Alterungsfaktoren

6.1 Einleitung

Die Untersuchungen in Kapitel 4 zeigen, dass die mit der Alterung auftretende Lumineszenz von PV-Modulen von verschiedenen Faktoren in komplexer Weise beeinflusst wird. Vor allem Temperatur, UV-Strahlung und der Abstand vom Rand der Zelle spielen eine Rolle.

Die beschleunigte Alterung von kommerziellen Modulen ist bereits aufgrund der notwendigen Größe der Klimakammern mit hohen Kosten verbunden. Ebenso stellt die Realisierung verschiedener Klimabedingungen in verschiedenen Klimakammern neben dem finanziellen auch einen erheblichen zeitlichen Aufwand dar. Die Kombination verschiedener Klimafaktoren ist jedoch notwendig, um eine Übertragung von Ergebnissen auf die Freibewitterung zu ermöglichen.

Da die Größenskala der meisten Effekte, die an den kommerziellen Modulen beobachtet werden, auf der Skala einzelner Zellen liegt, stellt sich die Frage, ob derartige Alterungsuntersuchungen möglicherweise miniaturisiert und kosten- und zeiteffizienter gemacht werden können.

Für diesen Zweck wurde eine Multi-Faktor-Alterungs-Kammer (MFAK) entwickelt, die zum Patent angemeldet ist [235]. Die MFAK ermöglicht die Simulation verschiedener Klimabedingungen, räumlich getrennt an einem PV-Minimodul.

In diesem Kapitel wird diskutiert, inwieweit die Alterung von PV-Minimodulen in der MFAK Aussagen über die Einflussfaktoren auf die Lumineszenz ermöglicht und somit für eine Miniaturisierung von Alterungsuntersuchungen geeignet ist.

6.2 Aufbau einer Multi-Faktor-Alterungs-Kammer für Photovoltaik-Minimodule

6.2.1 Konzept

Mit der MFAK sollen die Auswirkungen verschiedener Umgebungsbedingungen gleichzeitig an einem Modul untersucht werden. Die Grundannahme ist, dass durch die permeable Rückseitenfolie der PV-Module die Diffusion von Stoffen zwischen Umgebungsluft und der EVA-Schicht stattfinden kann. Diese ist in der lateralen Reichweite begrenzt, so dass verschiedene Klimaumgebungen räumlich getrennt an verschiedenen Stellen auf einem Minimodul unter erhöhter Temperatur realisiert werden können, s. Abbildung 100.

Als wesentliche Einflussfaktoren sind UV-Strahlung und Feuchte aus Untersuchungen der Alterung von PV-Modulen hinlänglich bekannt. Da als eine Ursache von Vergilbungsmustern lange freibewitterter Module photooxidative Prozesse verantwortlich gemacht werden [35], wird hier zusätzlich geprüft, inwieweit ein Sauerstoffeinfluss auf die Lumineszenz beobachtet werden kann.

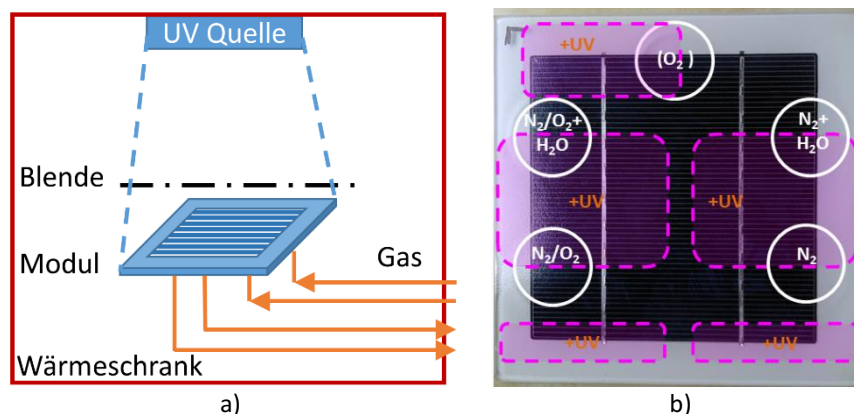


Abbildung 100: a) Konzept der Multi-Faktor-Alterungs-Kammer b) Schema der verschiedenen Bereiche.

Die Probe wird an verschiedenen, abgegrenzten Bereichen verschiedenen Bedingungen ausgesetzt. Die Rückseitenfolie wird mit den Gasen in einem abgegrenzten Bereich in Kontakt gebracht. In die Bereiche wird normale Luft, reiner Stickstoff und ggf. Sauerstoff, trocken sowie befeuchtet, entsprechend dem Schema in Abbildung 100 b) eingeleitet. Die Unterseite des Moduls steht dann an den entsprechenden Bereichen mit den jeweiligen Gasen in Kontakt. Auf der Oberseite sind die UV-Bereiche derart gewählt, dass die Hälfte des jeweiligen Bereiches direkter UV-Strahlung ausgesetzt ist. Die Bereiche sind jeweils komplementär, damit Bereiche mit/ohne UV-Einfluss, trocken/feucht und mit/ohne Sauerstoff verglichen werden können.

6.2.2 Aufbau

Ein Überblick des gesamten Laboraufbaus ist in Abbildung 101 dargestellt. Über Schläuche (A) werden verschiedene Gase mit niedrigem Druck und geringer Flussmenge zugeführt (ca. 0,5-1 l/min). Zur Verfügung stehen Stickstoff und Druckluft aus der Hausinstallation sowie technischer Sauerstoff, der aus Gasflaschen zugeführt wird. Die trockenen Gase werden durch beheizte Schläuche vorgewärmt (Stromquelle E). Zwei der zugeführten Gase, Stickstoff sowie Luft, werden befeuchtet. Diese Gase werden durch wassergefüllte Gaswaschflaschen in einem temperierten Sandbad (B) geleitet, um Feuchte aufzunehmen. Die Temperaturregelung des Sandbades erfolgt durch eine zwei-punkt Regelung (E), die die Temperatur im Sandbad auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genau regelt. Die Sandbadtemperatur ist etwas niedriger als die Ofentemperatur, sodass im Ofen die rel. Luftfeuchte im Gas unter 100 % liegt und die Feuchte nicht auskondensiert. Die Schläuche der befeuchteten Gase werden zur Vermeidung von Kondensation in der Zuleitung geheizt. Der Behälter C steht im hydrostatischen Gleichgewicht mit den Gaswaschflaschen, um den Wasserpegel darin konstant zu halten. Der Wasserpegel im Ausgleichsbehälter C wird mit einem Niveauregler konstant gehalten, der Wasser aus dem Reservoirbehälter D nachfließen lässt. Dieser wird manuell mit destilliertem Wasser gefüllt.

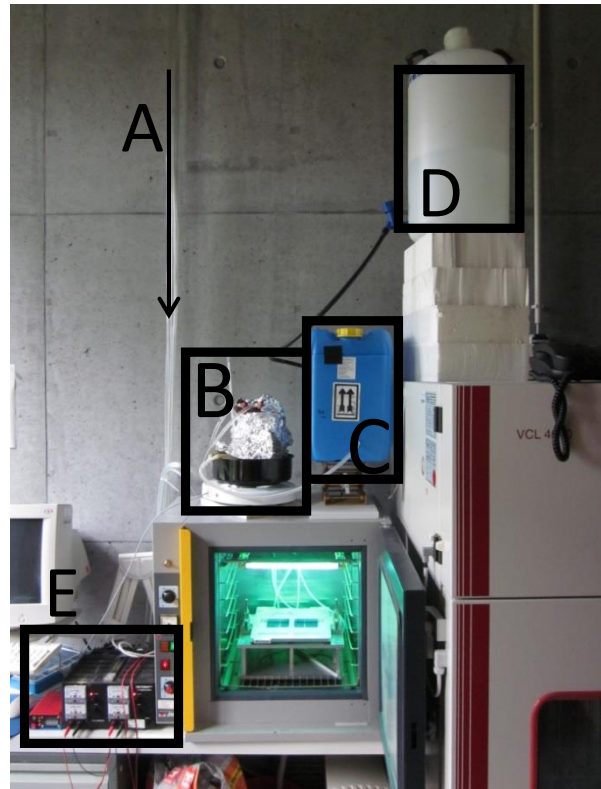


Abbildung 101: Laboraufbau der MFAK mit Versorgungssystem.

Für den Aufbau der Kammer wurden ein spezieller Probenhalter und eine UV-Quelle in einen vorhandenen Wärmeschrank eingebaut. Als UV-Lichtquelle wurden vier Philips CLEO UV-Röhren mit je 15 W unter der Oberseite des Wärmeschanks montiert. Diese emittieren im Bereich von ca. 300 bis 400 nm, mit einem Maximum um 350 nm. Das Spektrum ist in Abbildung 102 dargestellt und entspricht dem nach Datenblatt erwarteten Spektrum.

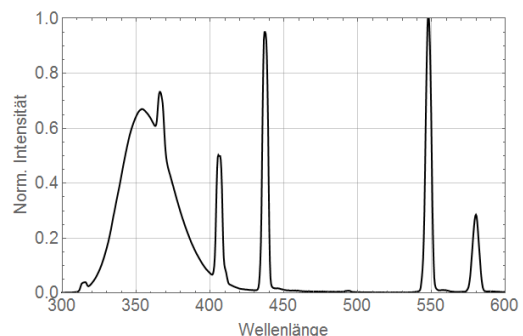


Abbildung 102: Spektrum der UV-Röhren in der MFAK.

In den Wärmeschrank wird der Probenhalter aus Abbildung 103 a) eingesetzt. Dessen Funktionalität wird im Wesentlichen durch die Grundplatte und den Deckel bestimmt. Die Probe liegt mit der permeablen

Rückseite auf der Grundplatte. Auf dieser befinden sich mit Dichtungen abgegrenzte Bereiche, die mit einer Gaszu- und abfuhr über wärmestabile Silikonschläuche versehen sind. Die Probe kann über den Deckel mit Spannhebeln angedrückt werden, um einen dichten Abschluss dieser Bereiche mit der Probenrückseite zu erreichen.

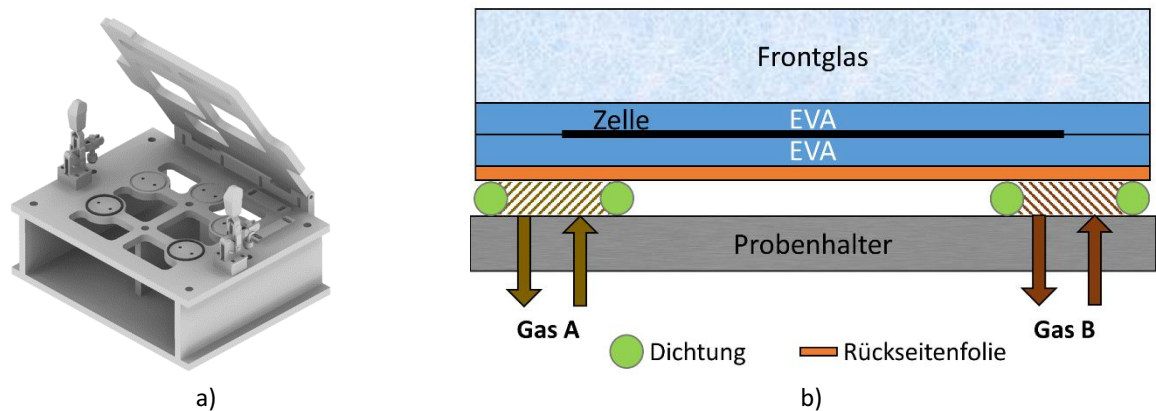


Abbildung 103: a) Probenhalter und b) Schema des Querschnitts mit Probe und 2 Bereichen.

Messungen der Luftfeuchte wurden mit digitalen Luftfeuchte- und Temperatursensoren (HYT 939, Innovative Sensor Technology IST AG, Schweiz) in den abgedichteten Bereichen durchgeführt. Es stellt sich bei $87 \pm 4^\circ\text{C}$ mittlerer Kammertemperatur eine Luftfeuchte von $65 \pm 15\%$ rel. Feuchte ein. Da der Wärmeschrank nur über eine Zweipunktregelung gesteuert wird, tritt eine Oszillation der Temperatur mit einer Periode von ca. 30 Min. und einer Amplitude von ca. 10°C auf. Eine Überprüfung der Temperaturverteilung auf der Probe mittels Wärmebildkamera (FLIR A40) in Abbildung 104 zeigt, dass keine abgegrenzten Bereiche in der Temperaturverteilung auftreten, die durch eine lokale UV-Bestrahlung verursacht sein könnten. Allerdings wird eine globale Temperaturinhomogenität in der Größenordnung von ca. 5°C beobachtet.

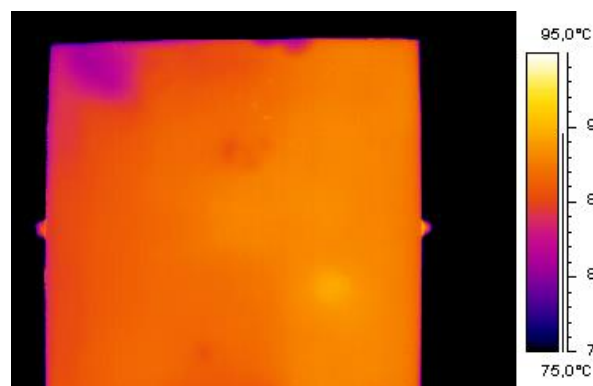


Abbildung 104: Wärmebild einer Probe aus der MFAK, die Ausrichtung ist gegenüber dem Schema in Abbildung 100 b) um 180° gedreht. Eine leichte Temperaturinhomogenität über der Probenfläche ist wahrnehmbar, ein deutlicher thermischer Unterschied in Korrelation zur Lage der Bereiche mit und ohne UV-Exposition tritt nicht auf. Die deutliche Abkühlung im Bild oben links ist durch Anfassen bei der Entnahme verursacht.

6.3 Beschreibung der Proben und Alterungsbedingungen

Die in der MFAK untersuchten Minimodule P1, P3 und P4 wurden von der Firma Solon im Jahr 2011 hergestellt. Die einzelnen Module bestehen aus typischen Komponenten kommerzieller Serienmodule: permeable Rückseitenfolie²², EVA-Einbettungsmaterial, Zelle mit Kontaktierung und Standardfrontglas. Die Probe P2 stammt aus einem Probensatz, der 2011 in der Solarfabrik AG hergestellt wurde. Alle Proben wurden in dem im Abschnitt 6.2 beschriebenen Probenhalter in den Wärmeschrank gelegt und gealtert. Die Lage der Bereiche die zur Auswertung ausgewählt werden, ist in Abbildung 105 mit den entsprechenden Bezeichnungen dargestellt. Tabelle 10 fasst die Klimabedingungen der Alterung der verschiedenen Proben zusammen.

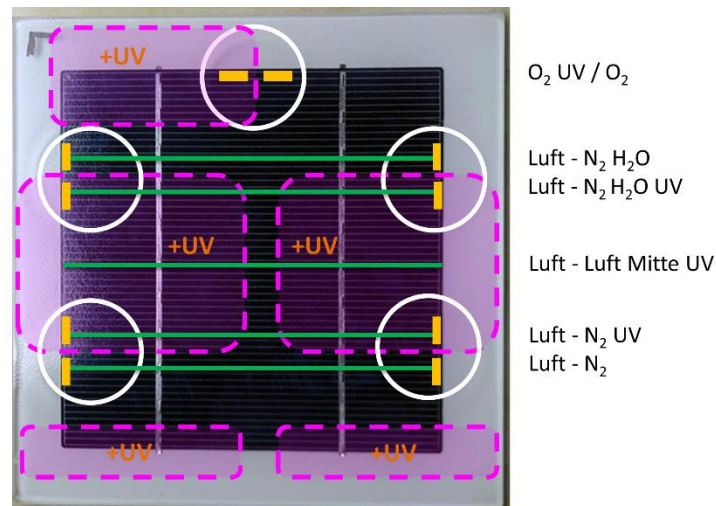


Abbildung 105: Lage der Bereiche verschiedener Klimabedingungen, die grünen Linien markieren die Lage der Zeilen, die in der folgenden Auswertung betrachtet werden, die gelben Quadrate Bereiche über die Spektren und Intensität gemittelt werden.

Tabelle 10: Übersicht über die Klimabedingungen in der Multi-Faktor-Alterungs-Kammer.

Probe	Mittlere Kammer Temperatur [°C]	Luftfeuchte [% rel. Luftfeuchte]	O ₂ -Exposition	UV-Röhren
P1	95 ± 4	74 (+10/-20) ²³	bis ca. 200 h ²⁴	Philips CLEO 15W
P2 ²⁵	97 ± 4	69 (+10/-20) ²³	bis ca. 1000 h	Philips CLEO 15W
P3	97 ± 4	69 (+10/-20) ²³	Ja	Philips CLEO 15W
P4	87 ± 4	65 (+10/-15) ²⁶	Nein	verschiedene ²⁷

²² Eigene Untersuchungen an den zu P1, P3 und P4 identischen A-Modulen im Abschnitt 7.2.1 legen nahe anzunehmen, dass es sich um eine TPE Rückseitenfolie handelt.

²³ Dieser Wert folgt aus der Abschätzung, dass durch die Befeuchtungsanlage bei 87°C die rel. Feuchte im Gas 100 % beträgt. Bei 95°C Kammertemperatur entspricht die absolute Wassermenge ca. 74 % rel. Feuchte. Als Fehlergrenzen wurden die resultierenden Extremwerte unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Temperaturen der Befeuchtungsanlage und des Ofens angegeben [236].

²⁴ Dies konnte aus technischen Gründen zunächst nicht weitergeführt werden.

²⁵ Während der Alterung der Probe P2 traten Defekte an der Kammer auf, die die kontinuierliche Alterung zeitweise unterbrochen haben. Das Modul wurde von 1390 h-1481 h unabsichtlich um 180° gedreht in den Probenhalter gelegt.

²⁶ Dieser Wert wurde mittels Luftfeuchtesensor (HYT 939, Innovative Sensor Technology IST AG, Schweiz) im Expositionsbereich gemessen. Die Abschätzung der Unsicherheit basiert auf der Messwertänderung durch Temperaturunterschiede mit und ohne UV-Einfluss auf den Sensor.

²⁷ Die CLEO UV-Röhren waren bei ca. 1500 h komplett ausgefallen. Das Spektrum sowie die Leistung der UV-Belichtung weichen somit vermutlich auch bereits davor ab. Als Ersatz kamen kurzfristig UV Röhren vom Typ TL 8W BLB sowie Actinic BL (beide Philips) zum Einsatz, die jedoch jeweils nach nur wenigen 100 h ausfielen.

Während der Alterung der Probe P1 sind die zwischen Probenhalter und Modulrückseite eingesetzten Dichtungen verhärtet. Zum einen führte dies zu starken Eindrücken der Dichtungen in die Probenrückseite und zum anderen war dies vermutlich auch für den Bruch der Zelle der Probe P1 verantwortlich. Nach Ende der Alterung der Probe P1 wurden die verhärteten Dichtungen durch weiche Silikon-Schlauchringe ersetzt.

Das Minimodul P4 wurde bei geringerer Temperatur als die Proben P1-P3 gealtert und gegenüber den anderen Proben um 90° gedreht in den Probenhalter eingelegt, sodass die Busbars mittig in den Expositionsbereichen liegen. Zusätzlich ist anzunehmen, dass die Probe aufgrund der Degradation der Röhren während der gesamten Exposition in der MFAK vermutlich einer schwächeren UV-Strahlung als die Proben P1-P3 ausgesetzt war.

6.4 Ergebnisse

6.4.1 2-Dimensionale Verteilung der Gesamtintensität

Nach Ende der Alterung haben sich bei allen untersuchten Proben komplexe Muster entwickelt, die in Abbildung 106 dargestellt sind und deren hervorzuhebende Merkmale hier einführend beschrieben werden. Die Entwicklung der Intensitätsverteilung der Lumineszenz im Verlauf der Alterung ist im Anhang dargestellt. Bei der Diskussion werden grundsätzlich nur Bereiche auf der Zelle betrachtet. Die Bereiche neben der Zelle, die über dem Rückseitenmaterial liegen, werden an dieser Stelle nicht diskutiert.

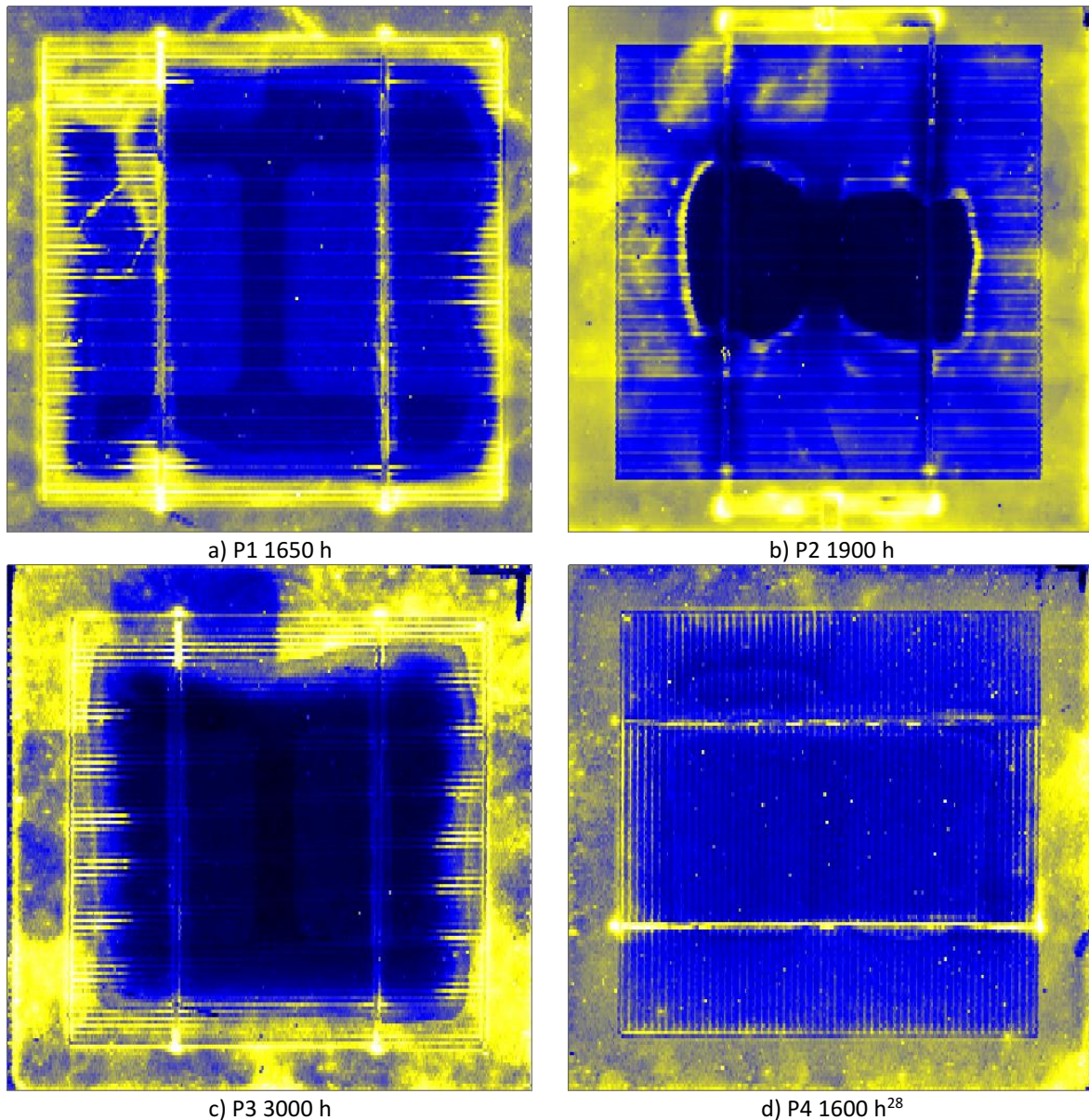


Abbildung 106: Gesamtintensität der Lumineszenz der Proben P1 - P4 am Ende der Alterung.

Das **Minimodul P1** zeigt in den Bereichen, die UV-Strahlung ausgesetzt waren, eine höhere Lumineszenzintensität. Die luftexponierten Bereiche unterscheiden sich nicht vom Zellrand der nur der Kammerumgebung ausgesetzt war. Zum Rand der Zelle steigt die Lumineszenz in allen Bereichen an, wobei dies in den stickstoffexponierten Bereichen geringer ausfällt. Die Probe P1 weist zwei Effekte

²⁸ Das Modul wurde zwar bis 2000 h ausgelagert, aufgrund des Ausfalls der UV Röhren bei ca. 1600 h ist der Messpunkt bei 1600 h in Abbildung 106 dargestellt.

auf, die unerwünschte Artefakte darstellen: Die Zelle ist im Bereich der linken oberen Ecke mehrfach gebrochen, weshalb das dort entstandene Intensitätsmuster vom Bruchmuster dominiert ist. Zusätzlich sind Abdrücke der Dichtringe des Probenhalters, die die Expositionsbereiche auf der Probenrückseite bestimmen in der Lumineszenz deutlich zu sehen.²⁹

Das **Minimodul P2** weist in den UV exponierten Bereichen ebenfalls eine größere Lumineszenzintensität auf, zeigt jedoch eine schlierenartige, inhomogene Verteilung. Die Intensität ist tendenziell auf der Seite der Probe, die Luft exponiert wurde, etwas größer. Über der Mitte der Probe gibt es einen scharf abgegrenzten, Schmetterling-förmigen Bereich niedriger Intensität.

Das **Minimodul P3** zeigt über der Mitte der Zelle eine erhöhte Intensität in den Bereichen, die UV ausgesetzt waren. Zum Zellrand steigt die Intensität in allen Bereichen an. In den UV exponierten Randbereichen fällt dies geringer aus, als in den unmittelbar benachbarten, unbelichteten Bereichen. Die Probe P3 ist die einzige Probe, bei der während der gesamten Alterung die Exposition mit reinem Sauerstoff unterbrechungsfrei realisiert werden konnte. Hier zeigt der Sauerstoff exponierte Bereich den stärksten Kontrast zwischen dem UV-exponierten und dem benachbarten, unbelichteten Bereich. In den Stickstoff exponierten Bereiche kann eine etwas geringere Zunahme der Intensität zum Zellrand gegenüber den luftexponierten Bereichen beobachtet werden.

Das **Minimodul P4** zeigt in der Verteilung der Lumineszenzintensität gegenüber den Proben P1-P3 am wenigsten stark ausgeprägte Muster. In den UV exponierten Bereichen ist ein Streifen höherer Intensität zu beobachten, der einige Zentimeter vom Zellrand, parallel zu diesem verläuft. In der Mitte der Zelle ist eine leichte Zunahme der Intensität zwischen dem abgeschatteten Steg und den UV exponierten Bereichen festzustellen.

6.4.2 Ortsabhängige Veränderung der Spektren

Die Lumineszenzemission aller Proben liegt im Emissionsbereich von ca. 400 bis 600 nm, mit einem Maximum um 460 - 480 nm. Die Lumineszenzspektren aller Proben zu einem Messzeitpunkt um 800 - 1050 h nach Beginn der Alterung sind in Abbildung 107 für die verschiedenen Bereiche ohne Feuchte dargestellt. Eindeutige Unterschiede zwischen Bereichen mit befeuchteten und trockenen Gasen werden nicht beobachtet, weshalb an dieser Stelle nur die Spektren der Bereiche ohne Feuchte dargestellt sind³⁰. Bei allen Proben wird unter UV-Einfluss eine bathochrome Verschiebung der Spektren beobachtet. Ein qualitativ ähnlich deutlicher Unterschied wie für die meisten PV-module in Kapitel 4 beobachtet wurde, tritt hier jedoch nicht auf.

Um die spektrale Veränderung zu verdeutlichen, ist in Abbildung 108 der spektrale Verlauf über der Position auf der Zeile Luft-N₂ der Probe P1 zum Zeitpunkt 1650 h als Falschfarbendiagramm dargestellt. anhand dieses Diagramms können drei Bereiche klar unterschieden werden: Der Randbereich von 0 bis ca. 1,5 cm am linken Rand, der dem Bereich am rechten Rand spektral ähnlich ist, wobei der Bereich am rechten Rand weniger als 1 cm breit ist. Weiterhin unterscheiden sich die Bereiche mit UV-Einfluss, von dem ohne UV-Einfluss in der Mitte der Zelle, bei ca. 6,7 bis 8,2 cm.

²⁹ Die verwendeten Dichtungen stellten sich als thermisch nicht ausreichend stabil und zu hart heraus, weshalb beim Einspannen der Probe im Probenhalter die Zelle gebrochen ist und die Dichtungen tiefe Eindrücke im Einbettungsmaterial verursachen konnten.

³⁰ Die Spektren der Bereiche mit Feuchte sind im Anhang dargestellt.

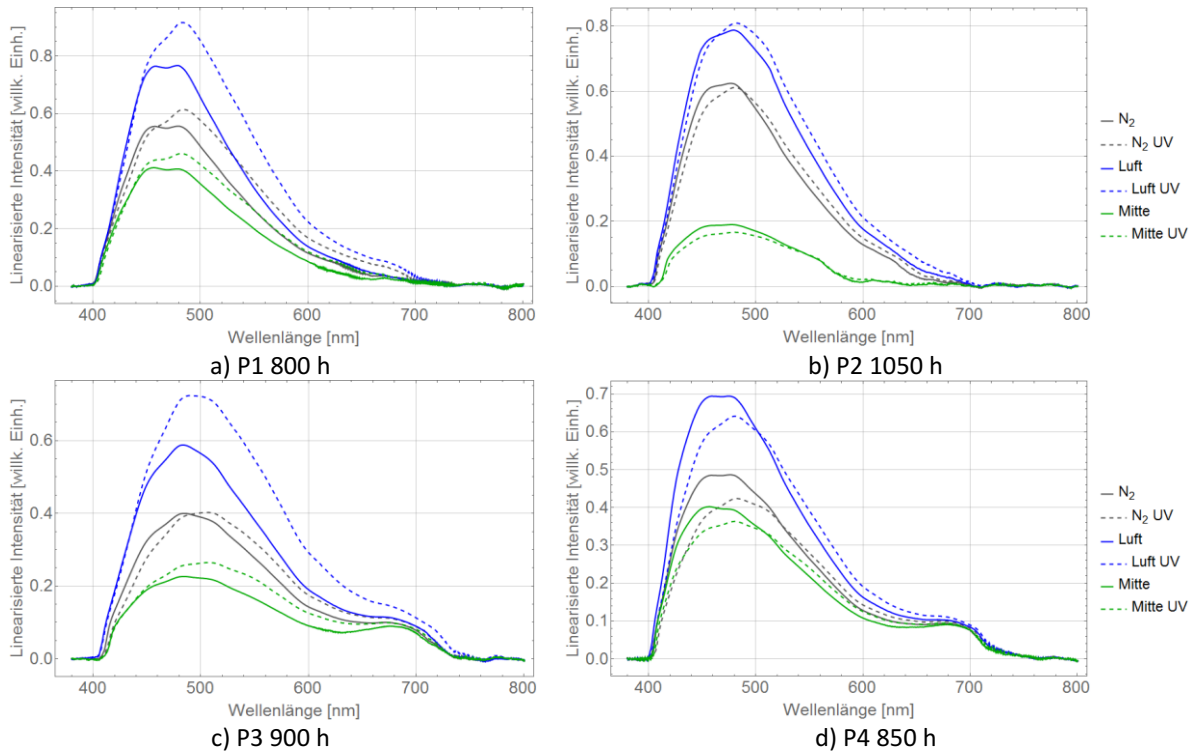


Abbildung 107: Darstellung der Spektren für verschiedene Bereiche ohne Feuchte.

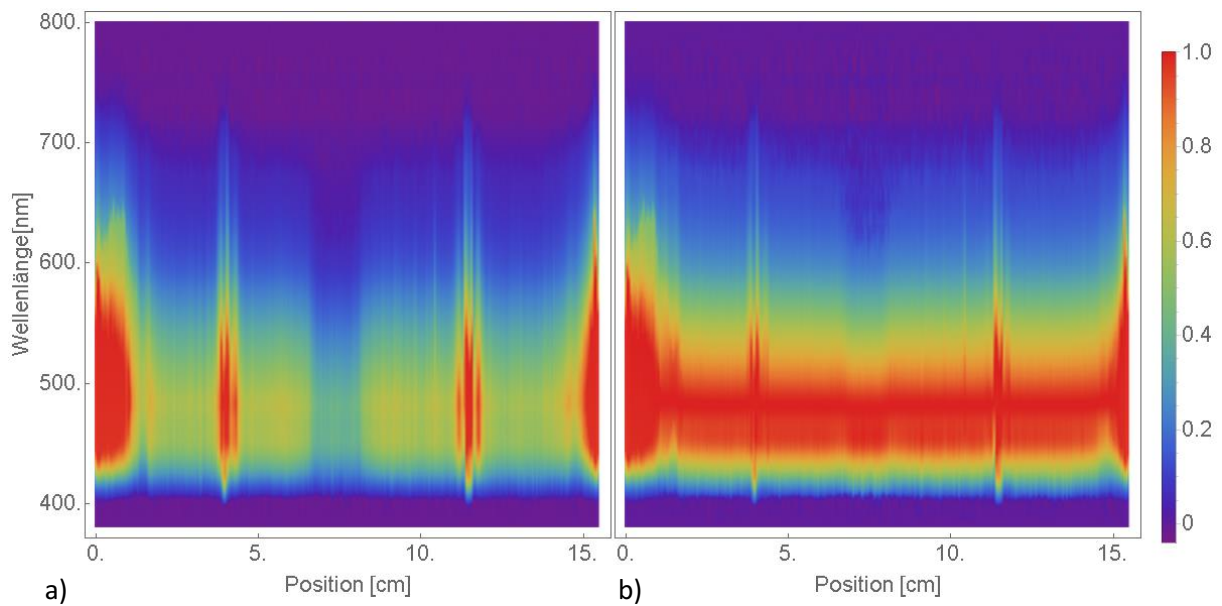


Abbildung 108: a) Spektrale Verteilung in Falschfarbendarstellung über einer Zeile der Probe P1 im UV-Bereich. Am linken Rand liegt der Luft exponierte Bereich, am rechten Rand der Bereich unter N_2 -Exposition. b) normierte Darstellung. Am linken und rechten Rand treten zunehmend Sättigungseffekte des Spektrometers ein.

In Abbildung 109 ist der Intensitätsverlauf über der Position auf der Zelle bei verschiedenen Wellenlängen für die verschiedenen in Abbildung 105 markierten Zeilen dargestellt. Es können Unterschiede der Intensitätsprofile in Abhängigkeit von der Wellenlänge beobachtet werden: In den Randbereichen nimmt die Intensität bei kurzen Wellenlängen relativ weniger zu, als bei längeren Wellenlängen. Dieser Effekt ist in den UV exponierten Bereichen deutlicher ausgeprägt, als in Bereichen ohne UV-Einfluss, sowie in den Expositionsbereichen mit Luft gegenüber Stickstoff.

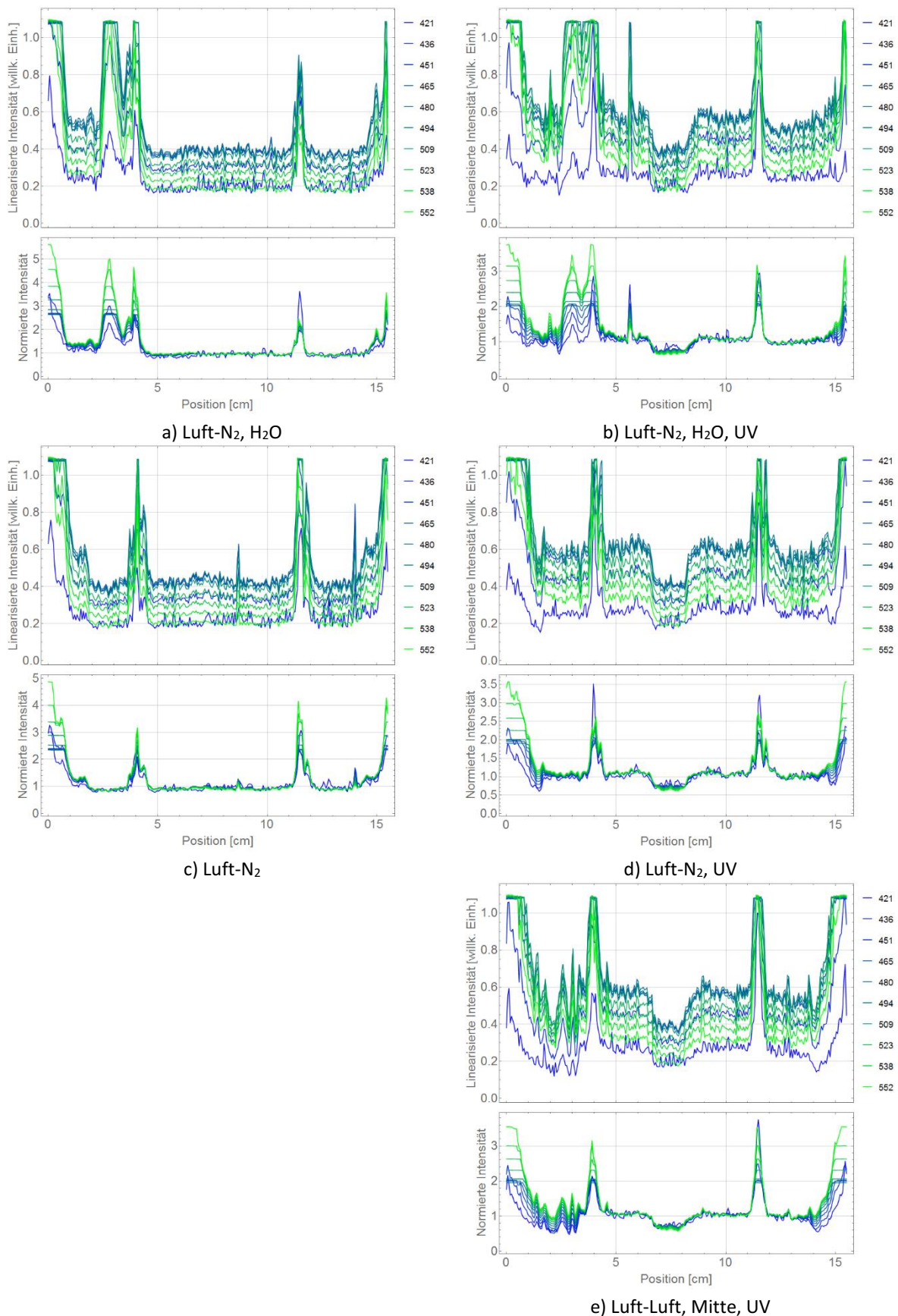


Abbildung 109: Lumineszenzintensitätsprofile über der Zelle des Moduls P1 bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer), entlang der in Abbildung 105 markierten Zeilen. In den Bildunterschriften sind die Bedingungen genannt (linker Rand-rechter Rand, mit/ohne UV, mit/ohne H₂O)). Obere Diagramme: Linearisierte Intensität, untere Diagramme: Auf den Mittelwert zwischen den Busbars normierte Intensität.

Um die Veränderungen der Spektren auf der gesamten Fläche der Zelle zu veranschaulichen und die Frage zu beantworten, inwieweit Veränderungen systematisch auftreten wird der Quotient der Intensität bei den Wellenlängen 440 nm und 500 nm ($I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$) als Parameter zur Beschreibung der Veränderung der Spektren untersucht. Die Wahl der Wellenlängen von 440 nm und 500 nm ist heuristisch getroffen und nicht durch die Annahme von Emissionsbanden begründet. In Abbildung 112 ist dieser Quotient als Falschfarbendiagramm für alle Proben dargestellt. Es liegt nahe, die Bereiche auf der Probe entsprechend dem Schema in Abbildung 110 zu kategorisieren.

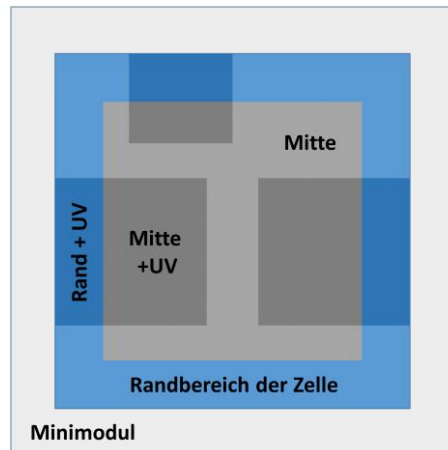


Abbildung 110: Benennung und Lage der spektral verschiedenen Bereiche

Die spektrale Veränderung ist ein sehr empfindlicher Indikator für einen UV-Einfluss. Bei allen Proben ist der UV-Exponierte Bereich in der ortsabhängigen Darstellung des Quotienten $I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$ bereits beim ersten Messpunkt nach Beginn der Alterung bei 20 bis 40 h zu erkennen, s. Abbildung 111. Bei allen Proben ist zu diesem Zeitpunkt noch kein Unterschied zwischen einem Randbereich und dem Bereich in der Mitte zu beobachten.

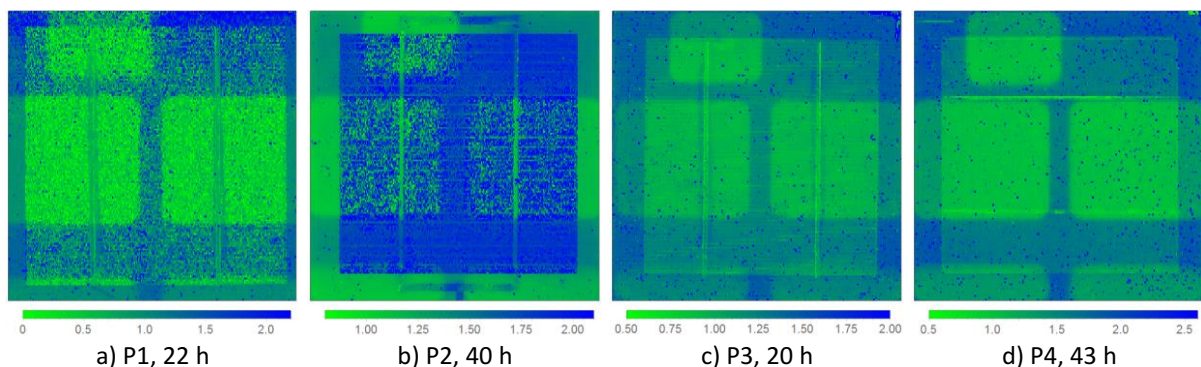


Abbildung 111: Quotient der Intensität 450 nm und 500 nm ($I_{450\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$) der Proben P1-P4 für den ersten Messpunkt nach Beginn der Alterung.

Abbildung 112 zeigt die ortsabhängige Verteilung des Quotienten $I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$ für alle Proben am Ende der Alterung. In den Bereichen unter UV-Einfluss (Rand+UV, Mitte+UV) sind bei allen Proben spektrale Unterschiede zu den abgeschatteten Bereichen feststellbar, die relativ abrupt am Übergang der UV exponierten zu den abgeschatteten Bereichen auftreten. Zusätzlich ist in den UV exponierten Bereichen ein Unterschied zwischen dem Rand+UV und dem Mitte+UV Bereich erkennbar, der ebenfalls einen abrupten Übergang aufweist. In den Bereichen ohne UV-Einfluss ist dieser Randbereich nicht, oder nur andeutungsweise zu erkennen. Die zeitliche Entwicklung wird im folgenden Abschnitt dargestellt.

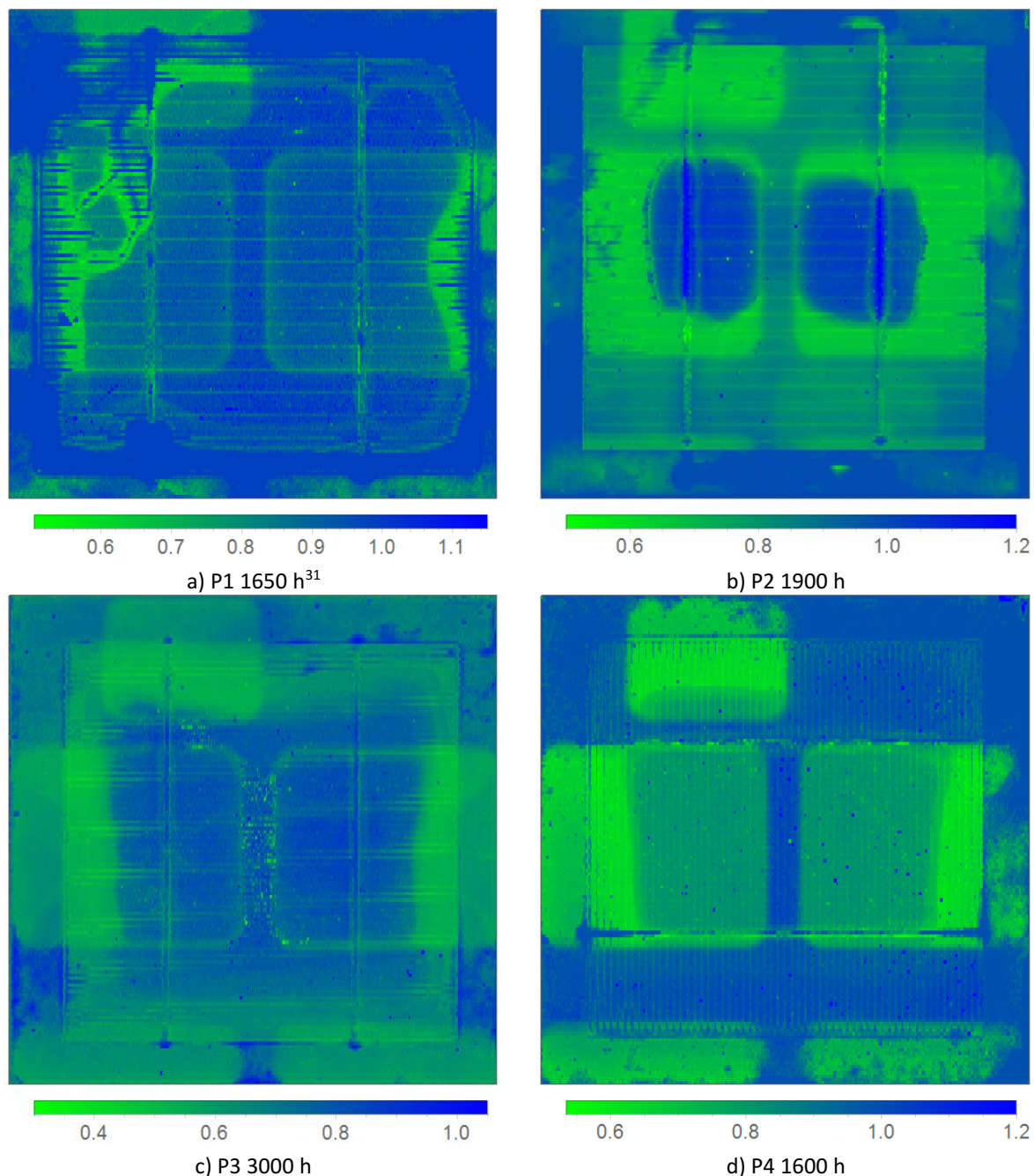


Abbildung 112: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm ($I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$) der Proben P1-P4, jeweils am Ende der Alterung in der MFAK.

6.4.3 Zeitliche Entwicklung der ortsabhängigen Profile der Lumineszenz am Zellrand

In diesem Abschnitt wird beispielhaft anhand der Probe P1 untersucht, wie sich die Ortsabhängigkeit der Intensität und der Spektren mit der Zeit entwickeln.

In Abbildung 113 ist die Intensität und der Quotient $I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$ in Abhängigkeit vom Abstand zum Rand der Zelle für die Bereiche ohne Feuchteinfluss zu verschiedenen Zeitpunkten der Alterung der Probe P1 dargestellt. Die Probe P1 zeigt deutliche Unterschiede der Breite der Randbereiche in den Expositionsbereichen mit Luft gegenüber Stickstoff.

³¹ Diese Probe wurde im April 2014 auch mit dem Hamamatsu-Spektrometer vermessen, die Darstellung befindet sich im Anhang.

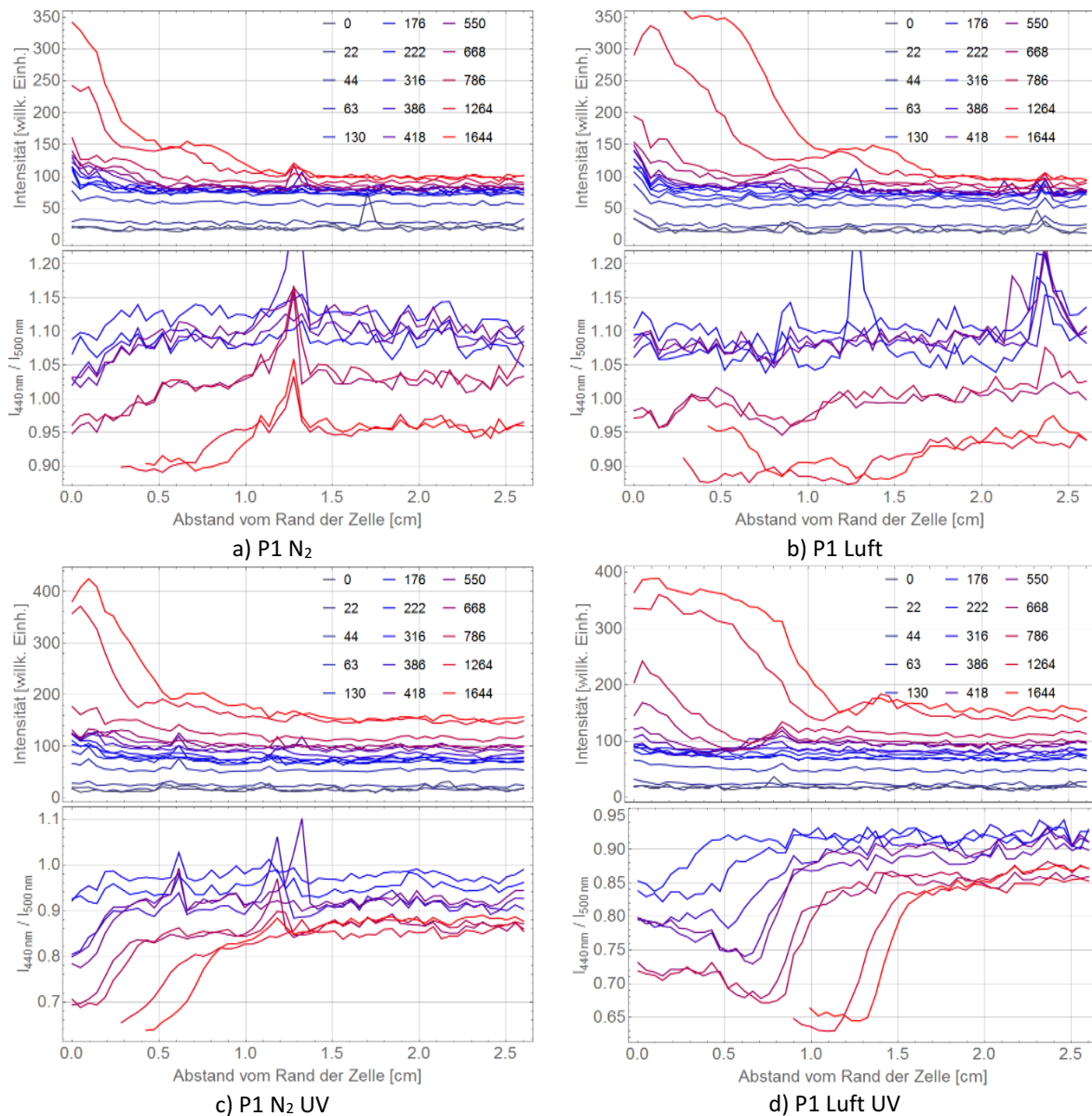


Abbildung 113: Obere Diagramme: Gesamtintensität der Randbereiche der Probe P1 unter N₂ und Luft einfluss, untere Diagramme: Quotient der Intensität bei 440 nm und 500 nm ($I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$). In den unteren Grafiken ist zur besseren Übersicht der Quotient nur für Alterungsdauern ab 176 h dargestellt.

Ohne UV-Einfluss ist bis ca. 200 h kein Anstieg der Lumineszenz im Randbereich feststellbar. Ein steiler Anstieg der Gesamtintensität zum Rand ist erst ab einer Alterungsdauer von 1264 h zu beobachten. Der Quotient $I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$ nimmt mit der Zeit ab, besonders deutlich ab ca. 500 h. Im Randbereich ist eine starke Abnahme sowohl in den mit Stickstoff als auch den Luft exponierten Bereichen zu beobachten. Der luftexponierte Bereich zeigt den Effekt etwas weniger ausgeprägt. Unter UV-Einfluss ist die spektrale Veränderung bereits ab ca. 200 h als abrupte Verringerung des Quotienten $I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$ beim Übergang vom Rand+UV zum Mitte+UV Bereich zu beobachten. Die unter UV-Einfluss relativ abrupte spektrale Änderung beim Übergang vom Rand+UV zum Mitte+UV Bereich koinzidiert örtlich nicht exakt mit der Zunahme der Gesamtintensität zum Randbereich, sondern ist etwas weiter vom Rand der Zelle entfernt, als der Intensitätsanstieg. Qualitativ zeigen die Probe P3 und P4 ein gleiches Verhalten, bei diesen Proben zeigt sich ebenfalls ab ca. 200 h eine relativ abrupte spektrale Änderung im Randbereich, wobei die Breite dieses Randbereiches mit zunehmender Alterung zunimmt. Die Unterschiede zwischen den luftexponierten und den stickstoffexponierten Bereichen sind bei diesen Proben jedoch deutlich geringer.

Die Muster der Lumineszenzintensität und des Quotienten $I_{440\text{nm}} / I_{500\text{nm}}$ weichen bei der Probe P2 von denen der übrigen Proben ab. Zum einen sind während der Alterung Bereiche geringerer Intensität längs der Busbars zu beobachten, zum anderen tritt ein scharf abgegrenztes Schmetterling-förmiges Muster der Gesamtintensität auf. Es ist zwar vorstellbar, dass beide Effekte mit einer Diffusion von Stoffen entlang der Busbars zusammenhängen. Es gibt jedoch an dieser Stelle keine Möglichkeit eine derartige Hypothese weiter zu untersuchen. Da die Probe P2 ein Modul von einem anderen Produzenten als die übrigen ist, wird das Verhalten der Probe P2 als Einzelbeobachtung an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Tabelle 11: Zusammenfassung der qualitativen Auswirkungen von Luft, Stickstoff und UV auf die Breite des Randbereichs der Gesamtintensität sowie die relative Veränderung der Spektren vom Randbereich zur Mitte.

Breite	Ohne UV	Mit UV	Spektrale Veränderung	Ohne UV	Mit UV
Stickstoff	Schmal	Schmal	Stickstoff	Gering	Deutlich
Luft (Sauerstoff)	Breit	Breit	Luft (Sauerstoff)	Gering	Deutlich

Die qualitative Auswirkung der Parameter Luft, Stickstoff und UV auf die Lumineszenz der Proben P1, P3 und P4 ist in Tabelle 11 zusammengefasst. Eingeschränkt gilt dies auch für die Probe P2, die spektrale Veränderung ist zu erkennen. Veränderungen der Breite des Randbereiches sind bei Probe P2 aufgrund der abweichenden Muster der Gesamtintensität jedoch nicht eindeutig beurteilbar.

6.4.4 Zeitliche Entwicklung der Lumineszenzintensität

Wie sich aus der vorhergehenden Betrachtung bereits andeutet, treten besonders in den Randbereichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Alterungsbedingungen auf. Um den Verlauf der Gesamtintensität über der Alterungsdauer zu untersuchen, wird die Lumineszenz über die Randbereiche, wie in Abbildung 105 dargestellt, integriert. In Abbildung 114 ist die Gesamtintensität über der Alterungsdauer für die verschiedenen Kombinationen der luft- und stickstoffexponierten Bereiche, mit und ohne UV-Einfluss dargestellt. Die Bereiche mit befeuchten Gasen verhalten sich qualitativ ähnlich, die Darstellungen befinden sich im Anhang.

Die Proben P1 und P3 zeigen eine qualitativ ähnliche Entwicklung der Lumineszenzintensität mit der Zeit, s. Abbildung 114. Zur Diskussion wird die Lumineszenzentwicklung heuristisch in drei, bzw. vier Phasen der Alterung eingeteilt: Auf einen initialen Anstieg der Lumineszenzintensität im Zeitbereich bis ca. 100 h folgt eine Phase bis ca. 500-1000 h in der die Intensität langsamer wächst, danach nimmt die Intensität wieder schneller zu. Das Verhalten der Probe P3 im Zeitbereich ab ca. 1800 h wird als eine vierte Phase betrachtet.

Die Probe P2 zeigt im Gegensatz zu den anderen Proben im gesamten Zeitbereich bis ca. 1900 h eine annähernd lineare Zunahme der Lumineszenz in den Randbereichen. In den Bereichen in der Mitte nimmt die Lumineszenz im Zeitraum bis 200 h stärker zu als im folgenden Zeitraum bis 1900 h.

Die Probe P4, die bei niedrigerer Temperatur gealtert wurde, zeigt ein zeitlich gegenüber den Proben P1 und P3 etwas verlangsamtes Verhalten, ein initialer Anstieg liegt im Zeitbereich bis ca. 200 h, eine klare Abgrenzung zwischen weiteren Phasen der Alterung ist wesentlich weniger deutlich zu beobachten als bei den Proben P1 und P3.

Bei allen Proben ist die Zunahme der Lumineszenzintensität in den Randbereichen größer als in der Mitte der Zelle. Die Lumineszenz in der Mitte der Zelle zeigt nur zwei Phasen der Alterung, nach einem initialen starken Anstieg wächst die Lumineszenz langsamer, bzw. bleibt fast konstant.

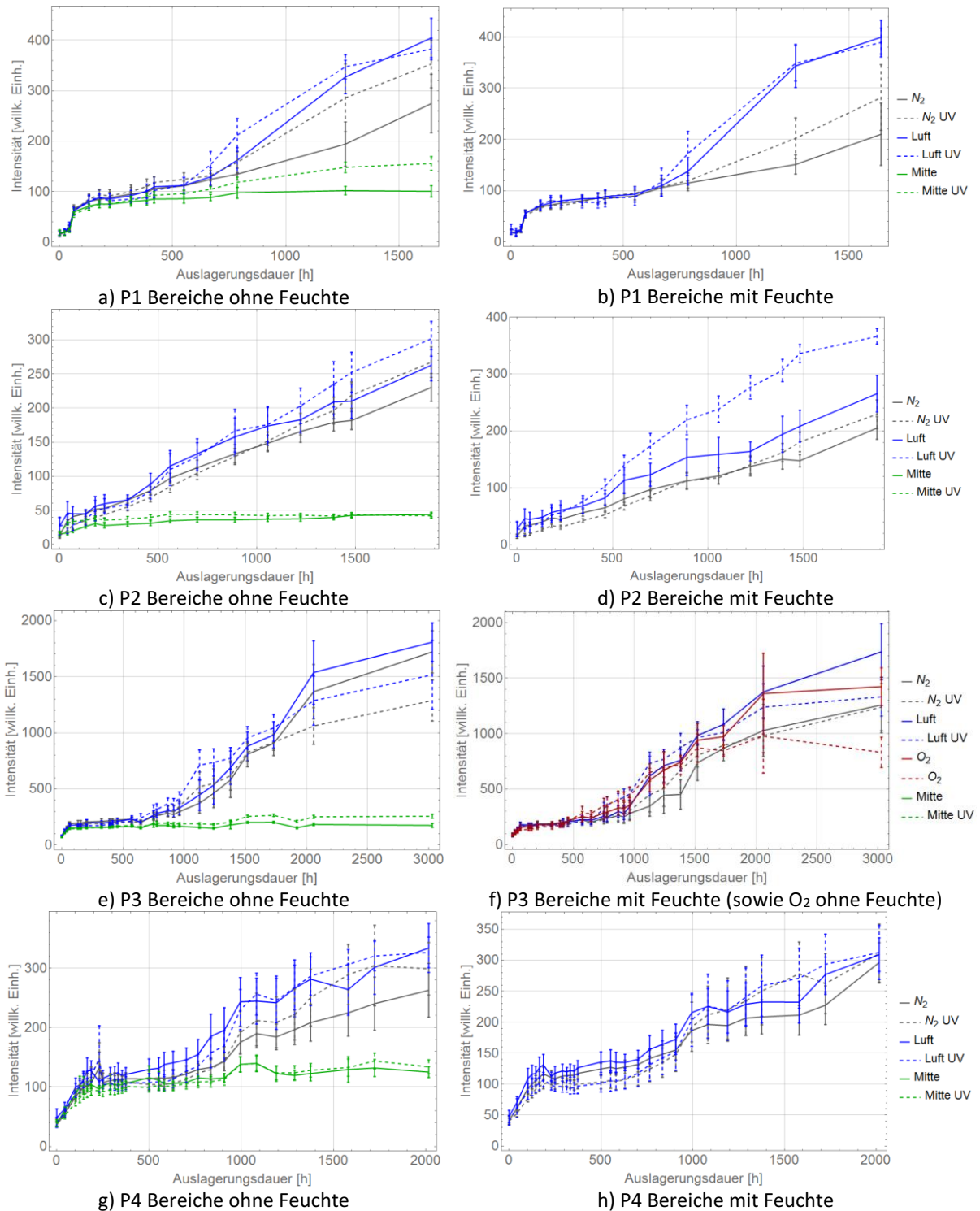


Abbildung 114: Lumineszenzintensität der verschiedenen Bereiche im Verlauf der Alterung. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Intensität über die Pixel des Bereiches über den gemittelt wurde.

Bei allen Proben ist die Zunahme der Lumineszenzintensität in den Randbereichen größer als in der Mitte der Zelle. Die Lumineszenz in der Mitte der Zelle zeigt nur zwei Phasen der Alterung, nach einem initialen starken Anstieg wächst die Lumineszenz langsamer, bzw. bleibt fast konstant.

6.5 Diskussion der Einflussfaktoren

6.5.1 Sauerstoffeinfluss

Die Gesamtintensität gegen Ende der beobachteten Alterungsdauer zeigt für die Proben P1 und P3, dass die Breite des Randbereiches intensiverer Lumineszenz in der Reihenfolge Stickstoff – Luft – Sauerstoff zunimmt. Mit dieser Beobachtung korreliert, dass die Bereiche der O₂-haltigen Luftexposition eine höhere Lumineszenzintensität aufweisen, als die komplementären Bereiche unter Stickstoffexposition. Zwischen Luft- und Sauerstoffexponierten Bereichen ist allerdings keine weitere Zunahme der Gesamtintensität zu beobachten.

Die Gesamtintensität der Proben P2 und P4 zeigt keinen ausgeprägten Randbereich größerer Intensität. Im direkten Vergleich der Randbereiche mit Luftexposition und den jeweils komplementären stickstoffexponierten Bereichen kann aber festgestellt werden, dass die Lumineszenzintensität unter Luftexposition für alle Proben und für die gesamte Dauer der Alterung größer als unter Stickstoffexposition ist. Lediglich zwischen Bereichen mit befeuchteten Gasen unter UV-Einfluss der Probe P4 ist kein deutlicher Unterschied zwischen luft- und stickstoffexponierten Bereichen zu bemerken. Insgesamt deuten die Messdaten auf eine Zunahme der der Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Sauerstoffverfügbarkeit hin.

6.5.2 UV-Einfluss

Unter UV-Einfluss können abrupte Übergänge der spektralen Verteilung zwischen Bereichen mit UV-Einfluss und abgeschatteten Bereichen beobachtet werden. Ebenso bilden sich nur unter UV-Einfluss abrupte Übergänge der spektralen Verteilung zwischen Bereichen am Rand und in der Mitte der Zelle.

In den Proben P1 und P3 entwickelt sich ab ca. 1000 h ein Randbereich höherer Lumineszenz. Die Breite dieses Randbereiches nimmt mit der Alterungsdauer zu. Ebenso kann beobachtet werden, dass der Bereich der reinen O₂-Exposition der Probe P3 den breitesten Randbereich aufweist, wohingegen im Bereich der N₂-Expositionszonen dieser Bereich schmaler als in den restlichen Bereichen der Zelle ist. Dies deutet ähnlich zum Verhalten ohne UV Exposition auf einen positiven Einfluss der Sauerstoffmenge auf die Lumineszenz hin.

Ein Vergleich der Veränderung der Lumineszenzintensität der Bereiche unter UV-Einfluss mit den jeweils komplementären abgeschatteten Bereichen lässt aktuell keinen einheitlichen Schluss über ein allgemeines Verhalten zu. In der ersten und zweiten Alterungsphase zeigen die Proben uneinheitliches Verhalten: Die Proben P2 und P4 zeigen in der ersten Phase eine geringere Lumineszenz in den UV exponierten Randbereichen. Bei den Proben P1 und P3 kann in dieser Phase kein deutlicher Unterschied beobachtet werden³². In der dritten Phase wird beobachtet, dass die Lumineszenz in den UV exponierten Bereichen etwas intensiver als in den vergleichbaren, abgeschatteten Bereichen ist. Bei der Probe P1 ist dies ab ca. 600 h, bei Probe P2 ab ca. 1000 h und bei der Probe P3 zwischen ca. 600 und 1800 h beobachtbar, bei der Probe P4 ist dies weniger ausgeprägt, ab ca. 1000 h beobachtbar.

Es ist zu bemerken, dass die Probe P3 ab ca. 1800 h eine vierte Phase aufweist, in der die Lumineszenzintensität in den UV exponierten Bereichen am Rand eine niedrigere Intensität als in den abgeschatteten Bereichen aufweist. Besonders ausgeprägt ist dieser Unterschied im O₂-UV Bereich.

6.5.3 Feuchteinfluss

Es tritt keine signifikante Intensitätsänderung und keine qualitative Änderung der Spektralform in Korrelation zur Lage der Bereiche mit befeuchteten Gasen auf. Es kann beobachtet werden, dass die

³² Siehe hierzu auch die Diagramme der Zeitentwicklung der ortsabhängigen Verteilung der Gesamtintensität im Anhang

Breite der Randbereiche in den Bereichen mit Feuchteinfluss bei den Proben P1, P3 und P4 etwas schmaler, als bei den komplementären Bereichen ohne Feuchteinfluss ist.

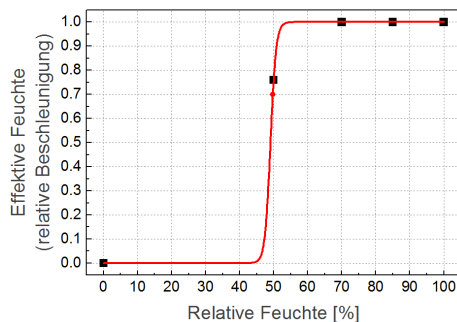


Abbildung 115: Relative Beschleunigung der Degradation von PV-Modulen durch den Feuchteinfluss unter DH-Alterung bei 90°C, in Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Daten aus [75].

Die Änderung der Breite der Randbereiche eindeutig auf den Feuchteinfluss zurückzuführen ist nicht möglich. Zum einen kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Inhomogenität der Temperatur- und Strahlungsintensität in der MFAK einen ähnlichen Effekt verursachen könnte. Zum anderen ist es möglich, dass die Feuchte in der MFAK zu gering für die Entstehung deutlicher Effekte war. Die Unsicherheit der Ermittlung der Feuchte in der MFAK ist relativ groß, da diese zunächst nur abgeschätzt werden konnte und die Messung empfindlich von der Sensortemperatur abhängt, die unter UV-Einfluss nicht exakt der Kammertemperatur entspricht. Betrachtet man die Degradation der Leistung von PV-Modulen infolge von DH-Alterung, in Abhängigkeit vom Feuchteinfluss ist

festzustellen, dass unterhalb von 70 % relativer Feuchte die Beschleunigung stark abnimmt, s. Abbildung 115 [75, 237]. Es besteht daher die Möglichkeit, dass kein signifikanter Effekt durch den Feuchteinfluss gegeben ist, wenn eine kritische relative Feuchte nicht erreicht wird.

Aus der Literatur über die Diffusion von Wasser im Einbettungsmaterial von PV-Modulen ist zu schließen, dass durch die Alterung in der MFAK Feuchteprofile auf der Größenskala der Zelle zu erwarten sind: Nach Untersuchungen von Kempe et al. kann näherungsweise angenommen werden, dass die Diffusion von Wasser in der EVA-Schicht bei 85°C bereits nach einem Monat (ca. 720 h) in der Mitte einer 16 cm Zelle die halbe Gleichgewichtskonzentration erreicht [239]. NIR-Messungen des Feuchteprofils von Glas/EVA/Glas Laminaten zeigen nach 1000 h DH 85/85 ein Konzentrationsprofil auf der Skala einer Zelle, s. Abbildung 116 [238]. In Einklang mit weiteren Experimenten und Simulationen in der Literatur ist festzustellen, dass durch den Feuchteinfluss Effekte eher auf der Größenskala von Zentimetern zu erwarten sind [240–242].

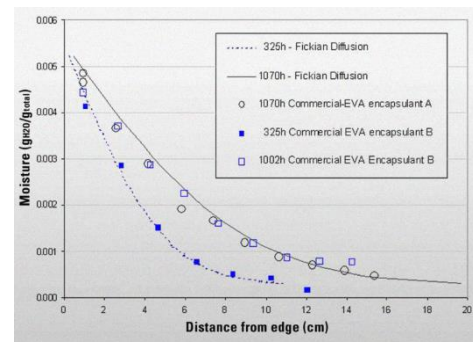


Abbildung 116: Tiefenprofil der Feuchte von EVA in Glas/EVA/Glas Laminaten infolge von DH-Alterung. Nachdruck von [238], ©2009 IEEE.

Die Lumineszenz zeigt jedoch keine Unterschiede zwischen Bereichen mit Feuchte und Bereichen ohne Feuchte, die eindeutig auf einen Feuchteinfluss schließen lassen. Ursachen hierfür könnten in der großen Reichweite der Diffusion von Wasser in EVA liegen. Wie bereits angedeutet wurde, bleibt die Feuchtekonzentration möglicherweise unter einem kritischen Wert, und verursacht keine beobachtbaren Effekte. Da die Feuchte nur lokal über eine kleine Fläche zugeführt wurde, könnte auch die Menge des eindiffundierenden Wassers hier ein limitierender Faktor sein.

Die Annahme, dass die Feuchte keinen direkten, möglicherweise aber einen indirekten Einfluss auf die Lumineszenz hat, kann nicht ausgeschlossen werden. Der Einfluss der Feuchte im Polymer auf die Diffusion von Sauerstoff ist ein möglicher Faktor. Die beobachtete Reduzierung der Breite der Randbereiche unter Feuchteinfluss (s. Abbildung 112) kann damit allerdings wahrscheinlich nicht erklärt werden: Für viele Polymere wird eine Abhängigkeit der Sauerstoffpermeabilität von der relativen Feuchte beobachtet [243, 244]. Während für PE der Einfluss der relativen Feuchte auf die

Sauerstoffpermeabilität gering ist, wird für PVAc eine starke Zunahme der Sauerstoffpermeabilität bei höherer relativer Feuchte festgestellt [245]. Marais et al. [246] konnten keinen Einfluss der Feuchte auf den Sauerstofftransport in EVA finden. Eine Zunahme wird aber z.B. für mehrschichtige Verpackungsfolien, die auch EVA-Lagen enthalten, festgestellt [247]. In Untersuchungen von Swonke et al. [248] zeigt EVA zwar relativ eine geringere Wasserdampftransmissionsrate (WVTR) im Bereich 30-60 % rel. Feuchte, die aber mit zunehmender Feuchte zunimmt. Nimmt man an, dass der Einfluss der Feuchte auf die Löslichkeit vernachlässigbar ist, ist eine Zunahme der Permeabilität mit einer Zunahme der Diffusionskonstante verbunden [244]. Ein positiver Einfluss von Sauerstoff auf die Entwicklung der Lumineszenzintensität erscheint nach Abschnitt 6.5.1 und 6.5.2 sehr naheliegend. Qualitativ wäre dann eine Zunahme der Breite der Randbereiche durch eine längere Diffusionsstrecke in den Bereichen mit größerer Feuchte zu erwarten. Die Randbereiche mit Feuchteinfluss sind jedoch eher schmaler, sodass die Annahme eines Feuchteinflusses auf die Sauerstoffdiffusion nicht mit den Messdaten in Übereinstimmung gebracht werden kann. Zum Einfluss der Feuchte auf den Sauerstofftransport durch die Rückseitenfolie konnten keine Daten gefunden werden.

Da eine höhere Luftfeuchte mit einer Reduzierung des Sauerstoffanteils einhergeht, erscheint es naheliegend anzunehmen, dass dieser Effekt überwiegt und so in den Bereichen hoher Luftfeuchte weniger Sauerstoff verfügbar ist. Die Beobachtung schmalerer Randbereiche in den Bereichen mit Feuchte ist dann konsistent mit der Beobachtung, dass in den Bereichen ohne Feuchte die Breite der Randbereiche mit zunehmender Anwesenheit von Sauerstoff zunimmt.

6.5.4 Vergleich zur Lumineszenz der kommerziellen Module

Bei der Mehrzahl der untersuchten Serienmodule wurden sowohl nach beschleunigter Alterung unter UV-Einfluss als auch bei allen freibewitterten Modulen Bereiche niedriger Lumineszenz an den Zellrändern beobachtet. Bei keinem der in der MFAK gealterten Module ist ein derartiger Randbereich ohne bzw. stark verminderter Lumineszenz zu beobachten. In dieser Hinsicht können die Muster der Freibewitterung in der MFAK nicht reproduziert werden. Auch die Veränderung der Spektren durch den UV-Einfluss ist bei den Proben, die in der MFAK gealtert wurden, deutlich geringer als es für die meisten Module in Kapitel 4 dargestellt wurde.

In der Literatur werden für das Ausbleichen der Vergilbung am Rand lange freibewitterter Module photooxidative Prozesse verantwortlich gemacht. Es liegt zunächst nahe, anzunehmen, dass derartige Mechanismen auch für die lumineszenzarmen Randbereiche freibewitterter Module verantwortlich sind. Lediglich die Beobachtungen an der Probe P3, die am Ende der Alterung eine geringere Lumineszenz in den UV exponierten Randbereichen aufweist, deuten auf photooxidativer Prozesse hin. Um zu klären, warum dieser Effekt nicht in gleicher Weise wie unter Freibewitterung oder der beschleunigten UV-Alterung der Module in Kapitel 4 beobachtet wird, müssen vier Faktoren in Betracht gezogen werden: Sauerstoffverfügbarkeit, UV-Intensität, Spektrum der Strahlung und Temperatur.

Eine prinzipiell zu geringe Sauerstoffverfügbarkeit kann als Ursache ausgeschlossen werden, da in der MFAK die Bereiche unter Luftexposition diesen Effekt nicht aufweisen und diese Bereiche sich hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration nicht von der Freibewitterung oder der beschleunigten UV-Alterung unterscheiden. Der mögliche Einfluss von Sauerstoff kann am sauerstoffexponierten Bereich der Probe P3 in Abbildung 106 beobachtet werden. Dort tritt zum Ende der Alterung die geringste Lumineszenz im Bereich mit Sauerstoff und UV auf.

Es ist prinzipiell möglich, dass das Spektrum der UV-Quelle einen Einfluss auf die Entwicklung der Lumineszenz hat. An PVC wird beobachtet, dass UV-Strahlung mit Wellenlängen bis 340 nm zu Vergilbung führt. Sichtbares Licht mit Wellenlängen über 400 nm reduziert eine Verfärbung. Unter Strahlung im Spektralbereich von 340-400 nm konkurrieren diese Prozesse [249, 250], Ähnliche Beobachtungen finden sich auch bei anderen Polymeren [251]. ein spektraler Einfluss ist jedoch an

dieser Stelle als Ursache vermutlich auszuschließen. Zum einen ist nach Czanderna und Pern eine Reduzierung der Vergilbung von EVA bei allen Wellenlängen über 305 nm beobachtet worden [35], zum anderen werden z.B. am Fraunhofer ISE UV-Alterungskammern mit Fluoreszenzröhren zur beschleunigten UV-Alterung eingesetzt. Diese weisen ein ähnliches Spektrum wie die hier verwendeten UV-Röhren auf [176]. Darin gealterte Module wurden an anderer Stelle in dieser Arbeit untersucht und ein lumineszenzarmen Rand wurde beobachtet. Der Einfluss des Spektrums der UV-Quelle als Ursache für das Ausbleiben der lumineszenzarmen Randbereiche erscheint daher an dieser Stelle unwahrscheinlich.

Schließlich liegt nahe, die geringere UV-Intensität als wesentliche Ursache der Abweichungen des Grundmusters der Intensität sowie der geringen spektralen Veränderung unter UV-Einfluss anzunehmen. Insbesondere in Kombination mit der hohen Temperatur, die eine thermische Bildung von Chromophoren begünstigt, ist die Strahlungsintensität in der MFAK mit nur etwa 7 W/m^2 relativ gering. Im Vergleich dazu tritt in der Freibewitterung eine UV-Intensität in der Größenordnung 50 W/m^2 auf, die UV-Kammern zur beschleunigten Alterung erreichen üblicherweise im UV mindestens die Einstrahlungswerte der Solarstrahlung. Die Beobachtungen an den Modulen des Herstellers C2 liefern weitere Hinweise, die diese Annahme bestätigen: Es wurde in Kapitel 4.4 diskutiert, dass das Cer-haltige Frontglas der Module des Herstellers C2 die UV-Belastung des Einbettungsmaterials senkt. Diese Module zeigen unter UV-Alterung eine geringe spektrale Veränderung, ebenso zeigen die Intensitätsmuster der freibewitterten Module des Herstellers C2 keine lumineszenzarmen Randbereiche bei den Modulen von der Zugspitze und aus Köln, die beiden Standorte mit der geringsten Strahlungsdosis pro Jahr. Die Module der Freibewitterungsstandorte mit deutlich größerer Strahlungsdosis pro Jahr, Indonesien und Israel, hingegen zeigen Ansätze von Bereichen erhöhter Lumineszenz auf der Zellmitte, die Lumineszenzintensität im Randbereich fällt jedoch nur wenig ab.

6.6 Zusammenfassung

Bereits nach kurzen Alterungszeiten, ab ca. 20 h, kann der Einfluss der UV-Strahlung auf die Lumineszenzspektren an allen Modulen beobachtet werden. Im Verlauf der Alterung von bis zu 1600 - 3000 h entstehen komplexe Muster, sowohl der Gesamtintensität als auch der spektralen Verteilung, die augenscheinlich von Diffusionseffekten und den jeweiligen Bedingungen der Expositionsbereiche verursacht werden.

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Lumineszenz und der Feuchte kann nicht gefunden werden. Qualitative Unterschiede zwischen Bereichen mit und ohne Feuchte wurden nicht beobachtet. Anhand der Literatur wurde die Größenskala möglicher Feuchteprofile diskutiert. In den beobachtbaren Lumineszenzmustern konnten allerdings keine ortsabhängigen Muster gefunden werden, die mit möglichen Feuchteprofilen in Zusammenhang gebracht werden könnten.

Die Messdaten legen nahe, dass die Faktoren UV-Intensität, lokale Sauerstoffmenge und Temperatur einen Einfluss auf die Entwicklung der alterungsbedingten Lumineszenz haben. Auf Basis der Messdaten kann eine qualitative Bewertung vorgenommen werden: Sauerstoff wirkt sich immer beschleunigend auf die Zunahme der Lumineszenz in Bereichen ohne UV-Einfluss aus. Unter UV-Einfluss ist ein derartiger Trend weniger deutlich, und nicht für alle Proben und Klimabereiche verallgemeinerbar. Es wird aber beobachtet, dass ein Randbereich intensiverer Lumineszenz in Bereichen mit Sauerstoff auch unter UV Einfluss breiter ist, als in Bereichen unter Stickstoffeinfluss.

Der hier vorgestellte Laboraufbau einer Multi-Faktor-Alterungs-Kammer liefert bereits vielversprechende Ergebnisse: Die inhomogene Alterung von Minimodulen erscheint prinzipiell möglich. Bereiche mit verschiedenen Alterungsbedingungen können an einer Probe realisiert und mittels 2D-Lumineszenz unterschieden werden.

Die üblicherweise nach UV-Alterung beobachtbaren lumineszenzarmen Randbereiche (Kapitel 4) konnten an keinem Modul aus der MFAK beobachtet werden. Wahrscheinlich ist die Strahlungsintensität der UV-Quelle zu gering. Es wird vermutet, dass unter UV-Einfluss die Zunahme der Lumineszenzintensität mit einer photooxidativen Reduzierung konkurriert. Welcher Prozess dominiert, hängt von der Sauerstoffmenge, UV-Intensität oder Dosis und wahrscheinlich auch der Temperatur ab. Eine Quantifizierung dieses Parameterfeldes ist mit den verfügbaren Messdaten jedoch nicht möglich.

Aus diesem Grund wird eine Kammer mit optimierter Geometrie der Bereiche, intensiverer UV-Quelle, quantitativer Überwachung der UV-Intensität und geregelter Glasfluss im Rahmen eines aktuell laufenden BMBF-Verbundprojektes (LAURA) aufgebaut. Mit dieser MFAK sind weiterführende detaillierte Untersuchungen vorgesehen, um letztlich quantifizierbare Aussagen zum Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die Alterung des Einbettungspolymers an miniaturisierten Probensätzen zu erhalten.

7 Untersuchung der Korrelation zu anderen Materialeigenschaften

7.1 Einleitung

Die Untersuchungen in Kapitel 4 haben aufgezeigt, dass in gealterten PV-Modulen charakteristische Lumineszenzmuster auftreten, die sich für verschiedene Alterungsfaktoren deutlich unterscheiden. Es stellt sich demzufolge die Frage, inwieweit diese Muster mit anderen Materialeigenschaften des Einbettungsmaterials zusammenhängen. In diesem Kapitel wird daher zum einen untersucht, ob die Lumineszenz geeignet ist, um zerstörungsfrei Aussagen über andere Materialeigenschaften zu gewinnen und zum anderen, wie diese mit der Entwicklung der Lumineszenz zusammenhängen.

Ein vom DAAD finanzierter Auslandsaufenthalt am Institute of Polymeric Materials and Testing (IMPT) der Johannes Kepler Universität (JKU) hat diese Untersuchungen zur Korrelation der Lumineszenz mit anderen Materialeigenschaften ermöglicht. Von der Firma Solon wurden Module hergestellt, die nach der Alterung zerstört werden konnten, um Proben des Einbettungsmaterials zu extrahieren. Diese wurden dann mit ausgewählten üblichen Materialanalyseverfahren untersucht. Es wurden ATR-Spektroskopie und mechanische, gravimetrische sowie kalorimetrische Materialanalyseverfahren eingesetzt. Um den möglichen Zusammenhang zwischen Additiven und der Entwicklung von Lumineszenz zu untersuchen, wurde zusätzlich eine Stabilisatoranalyse durchgeführt. Da diese Verfahren für eine 2D-Untersuchung der gesamten Fläche eines Moduls zu aufwändig sind, wurde auf Basis der Lumineszenzmuster ein charakteristischer Bereich ausgewählt, in dem die Proben für eine orts aufgelöste Materialcharakterisierung entnommen wurden.

Um eine Materialdegradation mit anderen Materialanalysemethoden detektieren zu können, sind lange Alterungsdauern sinnvoll, da während der Induktionsphase Degradationseffekte nicht oder nur schwer nachweisbar sind. Die in dieser Arbeit untersuchte Anwendung der 2D-Lumineszenz zielt als Methode jedoch besonders auch auf die frühzeitige Untersuchung von Alterungserscheinungen ab. Um die größtmögliche Aussagekraft hinsichtlich dieser Fragestellung zu erzielen, war beabsichtigt, dass die untersuchten Materialien möglichst noch keine signifikante Degradation aufweisen. Da nur ein Probensatz zu einem Alterungszeitpunkt zur Untersuchung eingesetzt werden konnte, wurde die Alterungsdauer bis kurz vor dem erwarteten Beginn der Degradationsphase gewählt. Bei aktuellen PV-Modulen treten typischerweise bei DH-Alterungsdauern ab 2000-3000 h erste messbare Leistungsverluste auf [74–77]. Auf dieser Grundlage wurde die DH-Alterung der Module zu 2600 h gewählt.

7.2 Proben und Methodenbeschreibung

7.2.1 Probenbeschreibung

Zwei Sätze verschiedener Minimodule (A und B) wurden entsprechend der Alterungsbedingungen in Tabelle 12 präpariert. Alle Module weisen einen Standardaufbau der Größe 20x20 cm² mit einer kontaktierten 6-Zoll-Zelle in der Schichtung Glas/EVA/Zelle/EVA/Rückseitenfolie auf. Es wurden industrietypische Standardmaterialien eingesetzt, über die seitens der Industrie keine weiteren Herstellerangaben verfügbar gemacht wurden, es ist nur bekannt, dass ein FC-EVA eingesetzt wurde. Beide Modulsätze wurden entsprechend des Industrieprozesses im Technikum der Firma Solon hergestellt. Der Modulsatz A wurde im Jahr 2010, der Modulsatz B im Jahr 2013 hergestellt. Aus Gründen der Probenverfügbarkeit besteht der Probensatz A nur aus drei Modulen, weshalb kein UV-gealtertes Modul dieses Probensatzes existiert.

Je ein Modul beider Sätze wurde in einem Wärmeschrank (Mettler UF55plus) bei 85°C trockener Hitze und in einem Klimaschrank (Voetsch VCL 4010) bei 85°C und 85 % rel. Feuchte gealtert. Am Fraunhofer ISE wurde die UV-Alterung mit einer Dosis von 180 kWh nach den Bedingungen der

Standardprüfung IEC 61215 durchgeführt. Die Alterungsbedingungen werden entsprechend mit H, DH und UV bezeichnet.

Tabelle 12: Probenübersicht der Minimodule

Probe	Typ	Alterung	Nominale Dauer	Start am	Ende
A-ref	<i>Solon 2010</i>	Keine	Referenz	-	-
A-H	<i>Solon 2010</i>	H85	2600 h	10.01.14	29.04.14
A-DH	<i>Solon 2010</i>	DH (85/85)	2600 h	10.01.14	29.04.14
B-ref	<i>Solon 2013</i>	Keine	Referenz	-	-
B-UV	<i>Solon 2013</i>	UV	180 kWh	ISE ³³	ISE ³³
B-H	<i>Solon 2013</i>	H85	2600 h	10.01.14	29.04.14
B-DH	<i>Solon 2013</i>	DH (85/85)	2600 h	10.01.14	29.04.14

Die Materialzusammensetzung wurde an Mikroschliffen untersucht, s. Abbildung 117. Das Laminat aus EVA/Zelle/EVA/Rückseitenfolie wurde hierfür vom Glas getrennt, mit Epoxidharz fixiert und senkrecht zu den Schichten für die Untersuchung angeschliffen. Die Materialzusammensetzung wurde mit einem Raman-Mikroskop (Horiba XPLORA) untersucht, die Schichtdicken wurden mikroskopisch bestimmt. Die Dicke der oberen EVA-Einbettungsschicht wurde auf $440 \pm 12 \mu\text{m}$ für die A-Module und $450 \pm 20 \mu\text{m}$ für die B-Module bestimmt. Das große Fehlerintervall ist bedingt durch Brüche in der Zelle bei der Präparation der Mikroschliffe. Die B-Module enthalten eine TPT³⁴-Rückseitenfolie mit $40 \pm 2 \mu\text{m}$ Tedlar Außen- und Innenlagen und $250 \pm 2 \mu\text{m}$ PET Kern. Bei den A-modulen konnte an Positionen zwischen der EVA-Einbettungsschicht und dem PET-Kern der Rückseitenfolie in den Raman-Spektren kein Bereich gefunden werden, der auf die Abwesenheit von EVA hindeutet. Es wird daher vermutet, dass es sich um eine TPE Rückseitenfolie mit $55 \pm 2 \mu\text{m}$ EVA Innenlage, $201 \pm 2 \mu\text{m}$ PET Kern und $20 \pm 2 \mu\text{m}$ Tedlar Außenlage handelt. Alle Ramanspektren der Innen- und Außenlagen der Rückseitenfolien zeigen Linien um 450 und 600 cm^{-1} , die auf TiO_2 (Rutil) zurückgeführt werden können. Diese Zusammensetzung ist für aktuelle Materialien durchaus üblich [252].

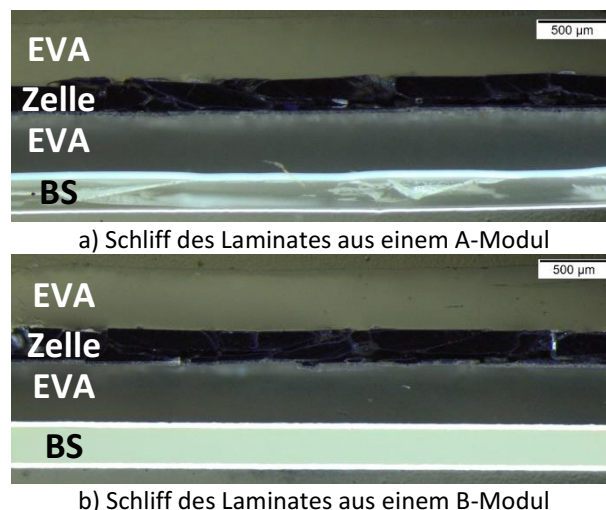


Abbildung 117: Lichtmikroskopbilder von Schliffen der EVA/Zelle/EVA/Rückseitenfolie-Lamine. Die Rückseitenfolie (BS) ist in den Abbildungen unten.

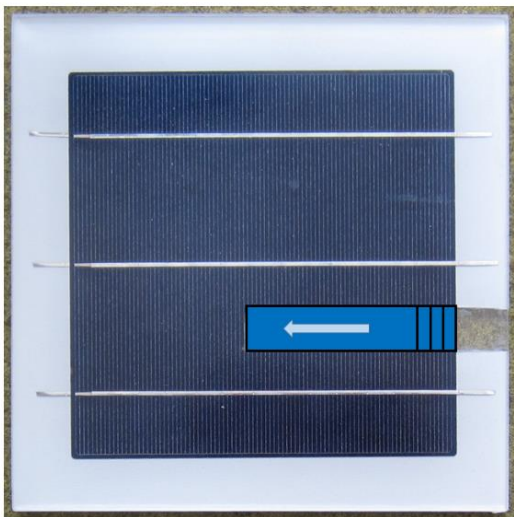
³³ Die Alterung erfolgte am Fraunhofer ISE.

³⁴ Die Bezeichnung TPT (für Tedlar/PET/Tedlar anstatt Strenggenommen PVF/PET/PVF) wird aufgrund der weiten Verbreitung im Sprachgebrauch verwendet, obwohl es sich bei den Tedlar-Folien natürlich auch um eine PVF-Folie eines anderen Herstellers handeln kann.

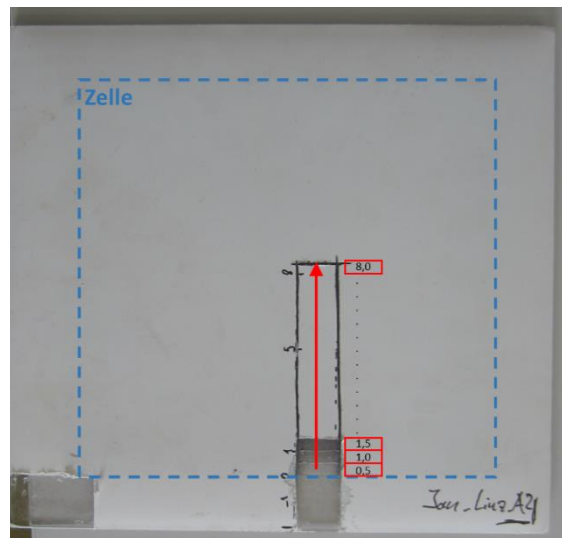
7.2.1.1 EVA Entnahme aus den Minimodulen

In Abbildung 118 a) ist die Entnahmeposition der B-Proben dargestellt, der Bereich liegt bei den A-Modulen in der Mitte, da diese nur zwei Busbars aufweisen. Es wird ein Rechteck von $1,5 \times 8 \text{ cm}^2$ entnommen, jeweils in Stücken von $0,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$. Zur Entnahme werden zunächst die langen Seiten des Probenrechteckes vom Rand zur Mitte mittels Trennschleifer oder Stanley-Messer aufgeschnitten, damit der übrige Bereich der Zelle bei der weiteren Bearbeitung nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Der Schnitt mit dem Trennschleifer erfolgt bei niedriger Drehzahl, um die Wärmeeinwirkung zu minimieren. Danach werden im 5 mm Abstand (s. Abbildung 118 b und d) mittels Stanley-Messer die Segmente des Laminates bis zum Glas zertrennt (Rückseitenfolie, beide EVA-Folien sowie die Zelle, rote Pfeile in Abbildung 118 c). Die Rückseitenfolie mit der äußeren EVA-Schicht lässt sich danach ablösen, teilweise hängt diese noch mit dem Rückseitenkontakt der Zelle zusammen. Ein Abschneiden entlang der Schicht zwischen der Zelle und dem vorderen EVA kam zur Probenextraktion nicht in Frage. Die Zelle zerbröselt dabei und eine Beschädigung der Oberfläche der EVA-Folie konnte in der Regel nicht vermieden werden. Die Zelle selbst wurde daher durch systematisches Zertrümmern und Abkratzen der Krümel von der unteren EVA-Folie gelöst.

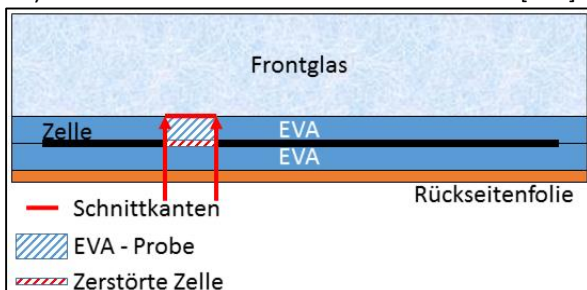
Nach Entfernen der Zelle werden die einzelnen Proben in der Nummerierung (in Schritten von 0,5 mm) ihres Abstandes zum Rand der Zelle von 0,5 bis 8,0 entnommen. Dazu werden die EVA-Folien mittels Skalpells (Klinge 25) oder Stanley-Messer vom Glas getrennt. Der Schnitt entlang der Glasoberfläche kann bei den meisten Proben sauber ausgeführt werden. Gelegentlich bleibt fleckenweise ein minimaler Filmrückstand auf dem Glas zurück. Die frontglasseitige Oberfläche wird für ATR-Messungen verwendet. Die zellseitige Oberfläche zeigt zwar eine etwas größere Rauigkeit und eignet sich daher nicht für die ATR-Messungen, bleibt jedoch ausreichend intakt, um eine DMA an den entnommenen Proben durchführen zu können (s. Abbildung 118 d).



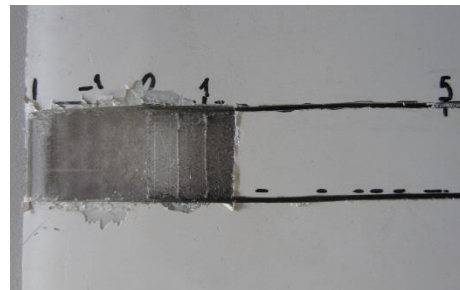
a) Foto der Vorderseite des Minimoduls B-DH [253]



b) Rückseite des Moduls A-DH mit Entnahmeschema



c) Entnahmeschema im Querschnitt des Moduls



d) Detailausschnitt des Entnahmebereichs

Abbildung 118: Entnahme der EVA Proben aus den Minimodulen. a) Nachdruck von [253] mit Genehmigung.

7.2.2 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist ein Verfahren zur Bestimmung der Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Anhand der Masseänderung können thermische Zersetzungsprozesse charakterisiert werden, z.B. können Zersetzungsstufen und die entsprechenden Zersetzungstemperaturen bestimmt werden. Allgemein eignet sich die Methode zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung von Materialien und zur Bestimmung der thermischen Stabilität. Besonders relevant für den Einsatz der TGA zur Charakterisierung der Alterung von EVA sind die Möglichkeiten zur quantitativen Bestimmung des VAc-Anteils sowie der thermischen Stabilität.

Die TGA in dieser Arbeit wurde mit einer STA 6000 von Perkin Elmer durchgeführt. Der Aufbau besteht aus einer Feinwaage in einem Ofen. Während des Experiments wird der Ofen mit einem Spülgas durchflutet. Eine definierte Probenmenge wird in einem Keramiktiegel auf der Feinwaage kontrolliert aufgeheizt und das Gewicht der Probe wird in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen [254, 255].

Für die TGA wurde ein, meist vorher in der DMA vermessener, Ausstanzkörper von ca. 5 mg verwendet. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 20°C/min von 30°C auf 600°C unter Stickstoff aufgeheizt. Die Daten wurden mit Software zur Thermoanalyse, Pyris 10.1.0.0412 (PerkinElmer), manuell ausgewertet.

7.2.3 Gedämpfte Totalreflektion

Die gedämpfte Totalreflektion (Attenuated Total Reflectance - ATR) ist ein Verfahren der Infrarot(IR)- bzw. Schwingungsspektroskopie. Große Vorteile des ATR-Verfahrens gegenüber z.B. der einfachen IR-Absorptionsmessung liegen in der Flexibilität bezüglich der Probenform, insbesondere der Dicke, und der damit wesentlich unaufwändigeren Probenpräparation [256]. Die IR-Spektroskopie eignet sich zur Materialidentifizierung und Charakterisierung. Da Molekülschwingungen charakteristische Absorptionsbanden im IR aufweisen, ist z.B. eine Identifikation bestimmter Materialien oder das Vorhandensein bestimmter chemischer Bindungen über ein IR-Spektrum bei vielen Materialien möglich. Degradationseffekte, wie das Auftreten neuer Bindungen oder die Zerstörung vorhandener, können anhand von Veränderungen der IR-Spektren beobachtet werden.

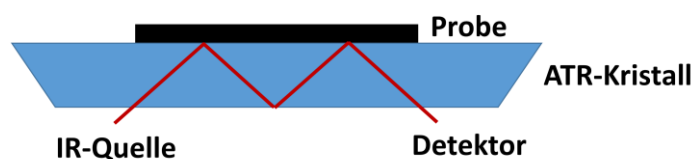


Abbildung 119: Schema des Messprinzips der gedämpften Totalreflektion, nach [256].

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem *Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR* Spektrometer in Reflektion aufgenommen. Das Prinzip der ATR-Messung ist in Abbildung 119 dargestellt. Ein Infrarotstrahl wird so in den ATR-Kristall gelenkt, dass auf der Probeseite des Kristalls Totalreflektion auftritt. Dadurch kommt es zu einer evaneszenten Welle, die – je nach IR-Wellenlänge – bis zu einige Mikrometer in die Probe eindringt. Die Dämpfung des IR-Strahls durch die Probe wird dann durch den Detektor gemessen [256, 257]. Wichtig für die Qualität der Messung ist der optische Kontakt der Probe mit dem Kristall, weshalb das Gerät über einen Anpressvorrichtung mit Andruckkraftsensor verfügt, mit dem die Probe auf den Kristall gedrückt wird. Die Andruckkraft wurde bei allen Proben auf 146 ± 2 gerätespezifischer Einheiten eingestellt.

Die Proben wurden unmittelbar nach der Entnahme aus dem Modul vermessen. Es wurden immer zwei Punkte pro Folienstück gemessen. Bei allen thermisch gealterten Proben lagen die beiden Messpunkte parallel zum Zellrand und wurden daher gemittelt. Bei den Proben des B-UV Moduls wurden die Messpunkte orthogonal zum Zellrand gelegt, um eine höhere Auflösung zu erzielen. Der ATR-Kristall wurde vor jeder neuen Probe gereinigt.

Pro Messpunkt wurden 3 Spektren gemittelt. Von den aufgenommenen Spektren wurde mit der Gerätesoftware eine Basislinie subtrahiert. Im Fingerprintbereich (650 bis ca. 1500 cm^{-1}) ist keine eindeutige Identifikation geeigneter Minima möglich, daher liegt in diesem Bereich eine lineare Basislinie mit einer Stützstelle bei 670 cm^{-1} . Die Daten wurden mit Wolfram Mathematica ausgewertet.

7.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry - DSC) ist ein Verfahren zur Messung kalorischer Effekte einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz. Das Verfahren wird eingesetzt, um exo- und endotherme Vorgänge wie Schmelzen, Verdampfen, Glasübergänge, Kristallisation oder Zersetzen zu charakterisieren. Anwendungen sind z.B. die Bestimmung morphologischer Eigenschaften wie Kristallinität oder zur Bestimmung von Reaktionstemperatur und Enthalpie [254].

In der Literatur wird die DSC oft als Weiterentwicklung der klassischen Differenz-Thermoanalyse (DTA) angesehen und unter Umständen von dieser unterschieden [258, 259], wobei DSC im allgemeinen Sprachgebrauch für beide Verfahren weit verbreitet ist [254]. Der Hersteller *PerkinElmer* bezeichnet die nach dem DTA-Prinzip arbeitende DSC 4000 als Einzelofen-DSC, die – auch streng genommen – nach dem DSC-Prinzip arbeitende DSC 8500 als Doppelofen-DSC [260].

Fast alle Messungen wurden gleichen Proben in beiden Geräten vorgenommen. Sofern die Messungen mit der DSC 8500 durchgeführt werden konnten, werden diese dargestellt, da die DSC 8500 prinzipiell genauer ist als die DSC 4000. Alle Messergebnisse, die mit der DSC 8500 gewonnen wurden, werden von den Messungen mit der DSC 4000 bestätigt. Lediglich die Untersuchung des Oxidationsonset erfolgte ausschließlich mit der DSC 4000, da nur in der DSC 4000 Proben unter sauerstoffhaltiger Umgebung erhitzt werden konnten.

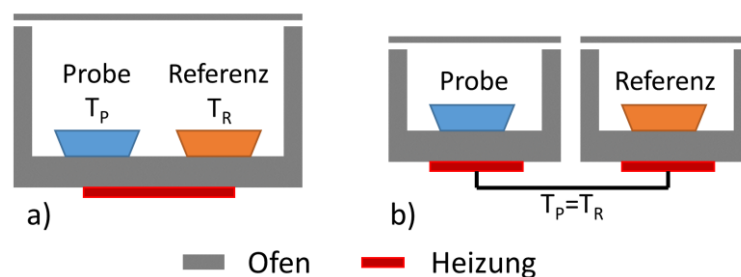


Abbildung 120: Schema des Prinzips a) einer Einzelofen-DSC (DTA), sowie b) einer Doppelofen-DSC, nach [260].

Bei der DTA wird eine Probe zusammen mit einer Referenz in einem Ofen aufgeheizt (bzw. abgekühlt) und die Temperaturdifferenz der Probe und der Referenz ausgewertet (Abbildung 120 a). Bei der DSC hingegen werden Probe und Referenz so aufgeheizt, dass die Temperatur der Probe und der Referenz gleich bleibt und die Differenz der jeweils erforderlichen Heizleistung wird ausgewertet (Abbildung 120 b). Ein wesentlicher Unterschied der beiden Verfahren liegt vor allem in ihrer Genauigkeit. Die Wärmestromdifferenz von Probe und Referenz wird bei der DTA aus der Temperaturdifferenz berechnet. Mit der DSC wird hingegen eine Leistungsdifferenz gemessen, die direkt proportional zur Wärmestromdifferenz ist und somit genauere Messungen ermöglicht.

Die Proben werden für die Messung in definierte Aluminiumtiegel gepresst. Die Messung erfolgt mit einer eingewogenen Probenmenge von etwa 1 mg. Die Temperaturprofile sind nebenstehend in [Tabelle 13: Temperaturprofile der DSC Messungen, Heiz-/Kühlrate: 10°C/min.](#)

DSC 4000	
1. Heizen	30°C-200°C, N ₂
2. Kühlen	200°C-30°C, N ₂
3. Heizen	30°C-300°C, N ₂ / O ₂
DSC 8500	
1. Kühlen	30°C-0°C, N ₂
2. Heizen	0°C-200°C, N ₂
3. Kühlen	200°C-10°C, N ₂
4. Heizen	10°C-200°C, N ₂

Tabelle 13 zusammengefasst und wurden auf drei bzw. vier aufeinanderfolgende Heiz- und Kühlphasen mit einer Rate von 10°C/min gewählt. Die erste Heizphase liefert Aussagen über den Zustand der Probe und deren thermische und mechanische Vorgeschichte. Die zweite Heizphase liefert materialspezifische Aussagen, da die thermische Vorgeschichte dann durch das vorige Schmelzen und die kontrollierte Abkühlung definiert ist [254].

Die Temperaturbereiche umfassen die charakteristischen Schmelz- und Kristallisationsübergänge von EVA, sowie bei Erhitzung unter synthetischer Luft bis 300°C die Oxidation. Die Messungen wurden mit einer Probeneinwaage von ca. 2,2 mg durchgeführt. Der bei EVA üblicherweise im Bereich -15°C bis -40°C gelegene Glasübergang konnte mittels der DSC 8500 mit den verfügbaren Probenmengen nicht in quantifizierbarer Weise beobachtet werden. Um die Bestimmung einer Basislinie der folgenden Heizvorgänge zu erleichtern und eine Quantifizierung der Schmelzenthalpie zu verbessern, wurde bei den Messungen mit der DSC 8500 die Probe vor der ersten Heizphase abgekühlt.

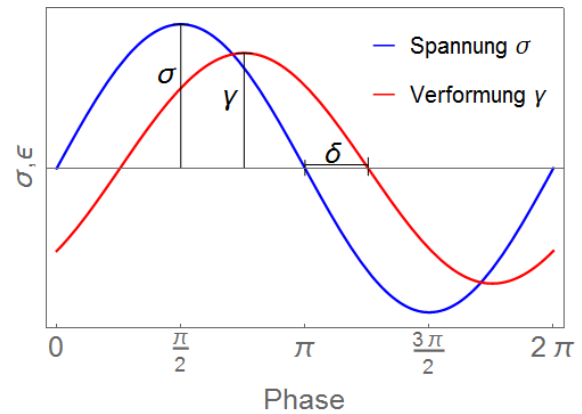
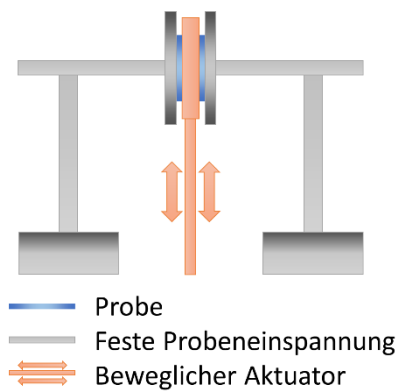
Alle DSC-Daten wurden manuell mit der Software zur Thermoanalyse, Pyris 10.1.0.0412 (PerkinElmer) gesichtet, beispielhaft in Abbildung 140 dargestellt. Die Ermittlung von Onset-Parametern erfolgte manuell mit Pyris. Die Peaktemperaturen und Schmelz- bzw. Kristallisationsenthalpien wurden mit Wolfram Mathematica berechnet. In einem schmalen Temperaturintervall um das Maximum wurden Gaußkurven an die Thermogramme angefügt, um die Daten zu glätten und die Temperatur im Maximum zu bestimmen.

7.2.5 Dynamisch-mechanische Analyse

Zur dynamisch-mechanische Analyse (DMA) zählen verschiedene Verfahren, bei denen die viscoelastischen Eigenschaften eines Materials dynamisch, d.h. durch eine oszillierende Krafteinwirkung, bestimmt werden. Es existieren Varianten, die sich in der möglichen Probenform, Belastungsrichtung und dem veränderten Messparameter wie Zeit, Temperatur oder Frequenz unterscheiden können, s. hierzu z.B. [254, 261–263]. Die temperaturabhängige Änderung der viscoelastischen Eigenschaften erlaubt Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften und deren Veränderung durch Schmelz- und Kristallisationsvorgänge, Glasübergänge oder Reaktionen, wie z.B. Vernetzungsreaktionen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden EVA-Folienproben mittels DMA im Schermodus in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Darstellung des Messverfahrens orientiert sich daher an diesen Fall. Die Messungen wurden mit einer PerkinElmer DMA 4000 durchgeführt. Das Messprinzip ist in Abbildung 121 a) dargestellt. Zwei Proben gleicher Form werden symmetrisch auf beiden Seiten eines Aktuators zwischen Spannzylindern fixiert.

Der Aktuator wird sinusförmig ausgelenkt und die Kraft gemessen. In Abbildung 121 b) sind die resultierenden Größen Spannung σ und Verformung γ beispielhaft über der Phase dargestellt. Die Größen werden als komplexes Modul G aufgefasst, mit $G = \frac{\sigma}{\gamma}$. Mit dem Ansatz $\sigma(\omega, t) = \sigma_A e^{i(\omega t + \varphi_\sigma)}$ und $\gamma(\omega, t) = \gamma_A e^{i(\omega t + \varphi_\gamma)}$ folgt für den als Schermodul bezeichneten Betrag $|G| = \frac{\sigma_A}{\gamma_A}$. Mit der Phasenverschiebung $\delta = \varphi_\gamma - \varphi_\sigma$ werden die Werte Speichermodul $G' = |G| \cos \delta$ und Verlustmodul



a) Schema eines Aufbaus zur DMA im Schermodus

b) Beispiel des Verlaufs von Spannung und Verformung eines linear viskoelastischen Materials

Abbildung 121: Schema des Messverfahrens zur dynamisch-mechanischen Analyse, nach [254, 262, 263].

$G'' = |G| \sin \delta$ definiert. Mit diesen beiden Größen wird der Verlustfaktor als $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ definiert [264]. Anschaulich stellt der Speichermodul die Steifigkeit dar und ist proportional zur elastisch gespeicherten Energie, wohingegen der Verlustmodul proportional zur dissipierten Energie ist [254, 265]. Der Aufbau befindet sich in einer Heizkammer, die während des Experiments aufgeheizt wird, sodass die temperaturabhängige Veränderung der Messgrößen aufgezeichnet werden kann.

Die Messungen wurden in alternierender Reihenfolge der Proben vom Rand und der Zellmitte durchgeführt, um systematische Effekte durch die kurzzeitige Lagerung zwischen der Extraktion und der Messung auszuschließen. Die Messdaten deuten nicht auf Lagerungseffekte hin, sodass diese Vorsichtsmaßnahme nicht erforderlich gewesen wäre.

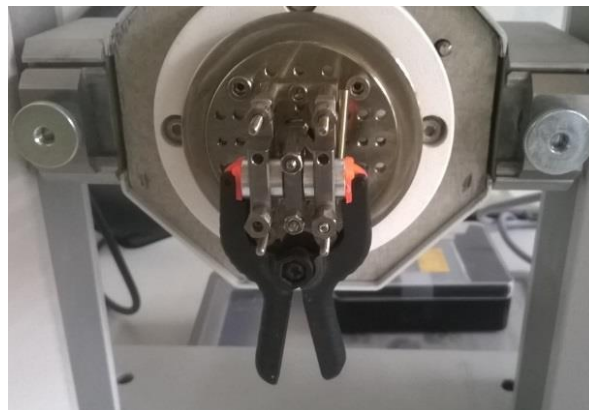


Abbildung 122: Foto der DMA-Apparatur und der zur Einspannung der Proben verwendeten Klemme.

Die Messungen in dieser Arbeit erfolgten mit einer Auslenkung von 0,1 mm bei einer Frequenz von 1 Hz im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 180°C und einer Heizrate von 3°C/min. Pro Messung werden zwei Prüfkörper benötigt, die symmetrisch auf beiden Seiten des Aktuators eingespannt werden. Hierfür wurden runde Scheiben mit einem Durchmesser von 4 mm aus den 0,5 x 1,5 cm² EVA-Folienstücken ausgestanzt. Die Einspannung der Proben beeinflusst die Reproduzierbarkeit der Messung, da der Messwert des Speichermoduls mit dem Anpressdruck zunimmt. Die Spannvorrichtung der DMA 4000 ermöglicht es jedoch nur den Abstand der Spannzylinder reproduzierbar einzustellen. Da dies jedoch nicht zu einem reproduzierbaren Anpressdruck führt, wurden die Spannzylinder nach der Platzierung mit einer Federklemme zusammengedrückt um eine reproduzierbare Anpresskraft zu erzielen, s. Abbildung 122.

7.2.6 Bestimmung der Stabilisatorkonzentration

Für die Untersuchung wurden die Referenz und die DH sowie UV gealterten Module ausgewählt. Um die Stabilisatorkonzentration orts aufgelöst zu untersuchen wurden EVA Stücke von ca. 0,3-0,5g an systematisch ausgewählten Stellen aus den Modulen entnommen und am Institut für Chemie der JKU Linz untersucht. Das Entnahmeschema des B-UV Moduls ist in Abbildung 123 dargestellt, die Abschnitte 1, 2, 3 sowie A, B, C, D wurden für die Stabilisatoranalyse verwendet. Die Breite von Abschnitt 1 wurde so gewählt, dass dieser vollständig im lumineszenzarmen Randbereich des B-UV Moduls liegt. Die Bestimmung der Additive erfolgte nach [266] mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie und UV-Absorptionsmessung zur Analyse. Da die Folienproben nicht unmittelbar im Lösungsmittel gelöst werden konnten, wurden sie vorab mit einer Kryomühle gemahlen.

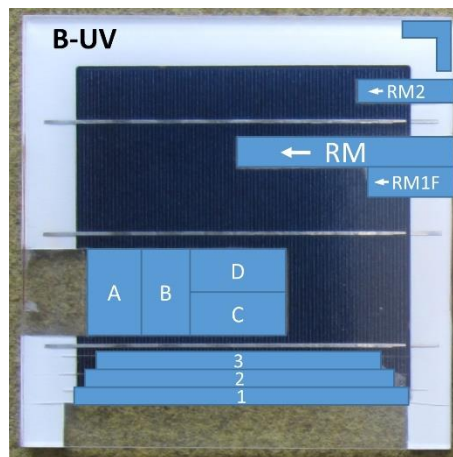


Abbildung 123: Schema der Entnahme der EVA-Proben. Die Bereiche 1-3 und A-D wurden zur Stabilisatoranalyse verwendet. In den mit RM bezeichneten Bereichen erfolgte die Entnahme der Proben für die übrigen Charakterisierungsverfahren.

7.2.7 Beschreibung der Reaktionskinetik von Sauerstoff in dicken Proben

Dass bei der Alterung dicker Polymerproben eine Diffusion reaktiver Substanzen in bzw. aus dem Polymer auftritt, wurde bereits 1954 von Wilson beschrieben [267]. Bei beschleunigter Alterung von dicken Polymerproben stellt die Sauerstoffdiffusion ein fundamentales Problem für die Übertragung der Ergebnisse beschleunigter Alterungsverfahren auf die natürliche Alterung dar. Die begrenzte Sauerstoffdiffusion führt bei beschleunigter Alterung dicker Proben häufig dazu, dass ein geringerer Anteil der Probe oxidiert wird, als unter natürlichen Alterungsbedingungen der Fall wäre [268, 269].

Obwohl photooxidative Prozesse als eine Ursache von Vergilbungsmustern in lange freibewitterten Modulen verantwortlich gemacht werden [35], sind bisher keine Untersuchungen zur Auswirkung von diffusionslimitierter Oxidation (DLO) auf die Alterung des Einbettungsmaterial zwischen Zelle und Glas in der Literatur zu finden. Erst 2013 wird von Celina in einem allgemeinen Übersichtsartikel zur Polymeroxidation [270] explizit auch auf die mögliche Relevanz derartiger Effekte für das Degradationsverhalten des Einbettungsmaterials im Bereich zwischen Zelle und Glas hingewiesen. Die Zelle stellt eine impermeable Schicht dar, ebenso wie das Frontglas. Sauerstoff kann durch die Rückseitenfolie diffundieren und nur vom Zellrand in das EVA zwischen Glas und Zelle eindringen. Somit kann zur Zellmitte ein Gradient der Sauerstoffkonzentration entstehen, s. Abbildung 124.

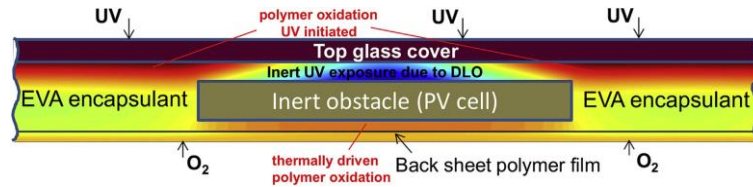


Abbildung 124: Beispielhafte Darstellung konkurrierender oxidativer Prozesse (thermisch und UV), skizziert in einem Schnitt eines PV-Moduls. Hervorzuheben ist der Effekt stark diffusionslimitierter Oxidation im Einbettungsmaterial zwischen Zelle und Frontglas. Nachdruck von [270] mit Genehmigung von Elsevier.

Die Grundannahme zur Beschreibung der DLO Kinetik basiert auf dem Autooxidationsschema von Polyolefinen, wie es Bolland und Bateman zugeschrieben wird [271–273]. Die Oxidation von Polymeren erfolgt in drei Reaktionstypen: Kettenstart, Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch (Initiation, Propagation, Termination). Verschiedene Autoren erörtern, dass besonders (aber nicht nur) die Raten der Kettenabbruchreaktionen von der Sauerstoffkonzentration bzw. dem Partialdruck abhängen [274]. So wird motiviert, dass eine systematische Korrelation zwischen der Schichttiefe in der Probe und der Degradation besteht [275]. Eine Übersicht verschiedener Methoden zur Beobachtung inhomogener Alterungsphänomene findet sich in [276].

Die Ableitung der ortsabhängigen Profile DLO wird in [277] beschreiben, eine numerische Simulation entsprechender Profile findet sich in [273]. Nachfolgend werden die Grundannahmen dargestellt, um die spezielle Lösung abzuleiten: Die DLO Kinetik wird ausgehend von der Fick'schen Diffusionsgleichung hergeleitet: Mit der lokalen Sauerstoffkonzentration C der Diffusionskonstante D und der Tiefenkoordinate x lautet diese Gleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad \text{Formel 7-1}$$

Es wird angenommen, dass das System in einem stationären Zustand ist und das Sauerstoff mit einer Rate $r(x, C)$ verbraucht wird, die von der Position x und der Sauerstoffkonzentration C abhängt, so dass sich

$$0 = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r(x, C) \quad \text{Formel 7-2}$$

ergibt. In der Näherung erster Ordnung ist die Reaktion nur proportional zur Sauerstoffkonzentration und r eine lineare Funktion von C , mit einer nicht-ortsabhängigen apparenten Ratenkonstante k . Einsetzen von $r(x, C) = kC$ in Formel 7-2 führt zu

$$0 = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC. \quad \text{Formel 7-3}$$

Die lokale Umwandlung $Q_{(x)}$ innerhalb der Probe zu einem beliebigen Zeitpunkt t ist

$$Q_{(x)} = \int_0^t r(C) dt. \quad \text{Formel 7-4}$$

Mit der Sauerstoffkonzentration C_0 an der Oberfläche lauten die Randbedingungen $C(0) = C(L) = C_0$. Die Lösung der Differentialgleichung (Formel 7-3) für eine Probe der Dicke L führt zu einer Funktion für $C(x)$. Für eine lokale Umwandlung Q_{rel} (relativ zur Umwandlung Q_0 an der Oberfläche), folgt

$$Q_{rel}(x, \beta) = \frac{Q_{(x)}}{Q_{(0)}} = \frac{\cosh(\beta(x-L/2))}{\cosh(\beta(L/2))}, \quad \text{Formel 7-5}$$

mit

$$\beta = \sqrt{\frac{k}{D}}. \quad \text{Formel 7-6}$$

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Lumineszenz

7.3.1.1 Ortsaufgelöste Verteilung der Gesamtintensität

Die Lumineszenz der untersuchten Minimodule zeigt die Muster, die für ähnliche beschleunigte Alterungsverfahren an den kommerziellen PV-Modulen in Kapitel 4 beobachtet wurden, s. Abbildung 125. Die Referenzmodule (nicht dargestellt) zeigen keine ortsabhängigkeit der Lumineszenzintensität über der Zellfläche.

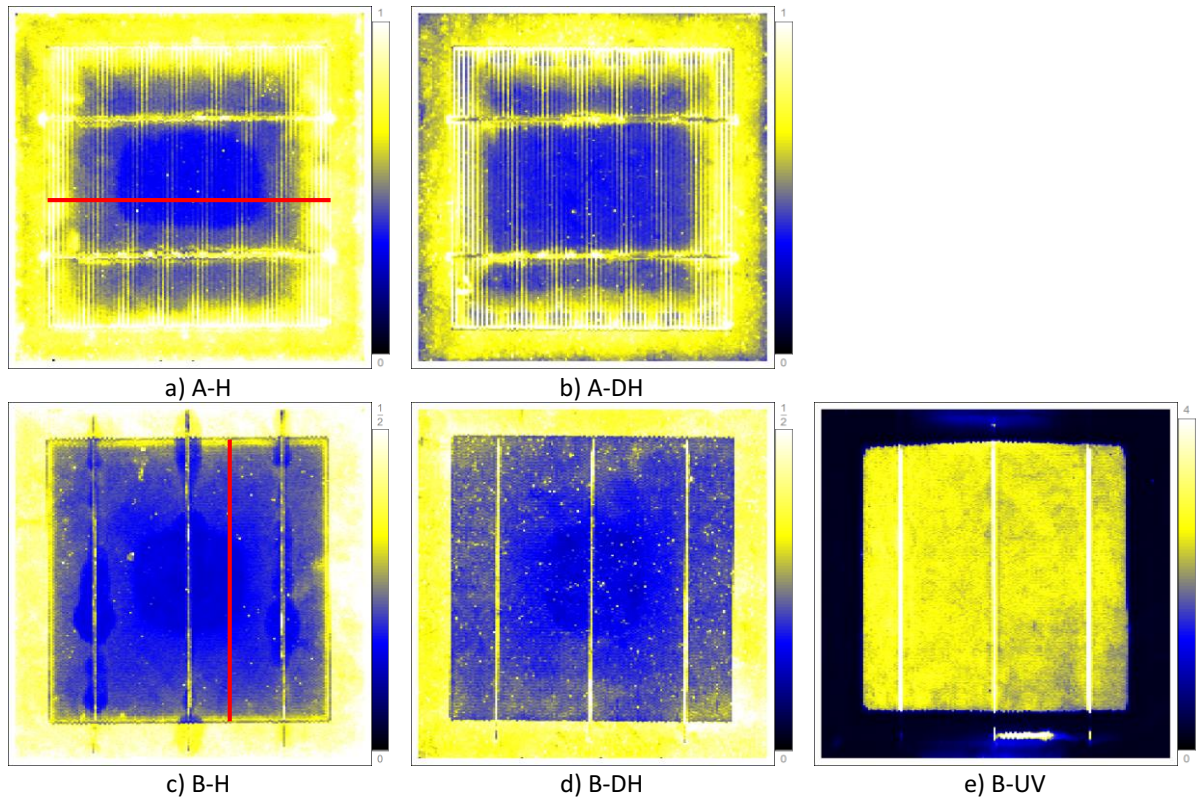


Abbildung 125: Lumineszenzintensitätsverteilung der untersuchten Minimodule. Die Skalen sind in vergleichbaren Einheiten skaliert. Die roten Linien in a) und c) deuten die Lage der Entnahmepositionen der EVA-Folienstücke sowie die Achse der Intensitätsverläufe in Abbildung 126 und Abbildung 127 an. b) und d) Nachdruck von [253] mit Genehmigung.

Die A-Module zeigen besonders deutlich den Moiré-Effekt (vgl. auch Abschnitt 4.8.6) zwischen dem Raster der Scanzeilen und dem der Kontaktfinger. Da die Scanzeilen sowie die Kontaktfinger parallel liegen kommt es zu einem Muster heller Linien, die in ihrer Amplitude ortsabhängig oszillieren. Bei den B-Modulen waren die Scanzeilen orthogonal zu den Kontaktfingern, ebenso waren die Kontaktfinger dünner, was ein Grund ist, warum bei diesen Modulen kein derartiger Effekt beobachtet wird.

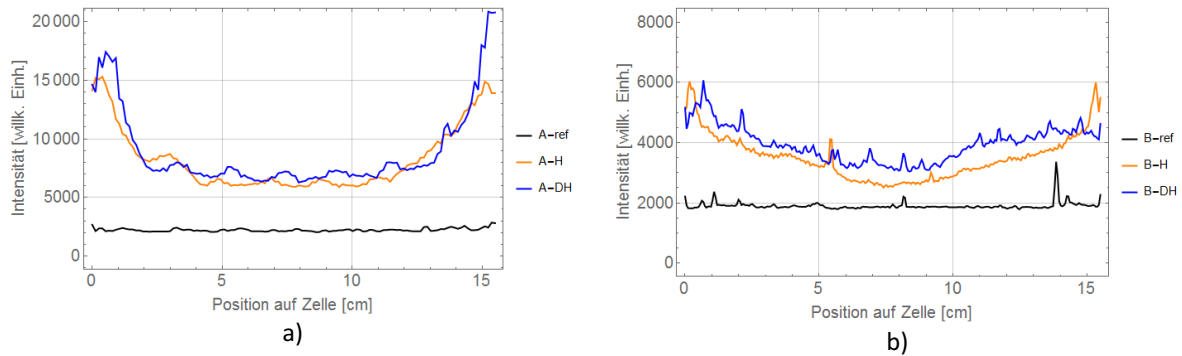


Abbildung 126: Intensität der Lumineszenz (Integriert von 428-800 nm) der thermisch gealterten A- und B-Module in gleich skalierten Einheiten. Die Anregungsleistung betrug 2,6 mW. Nachdruck von [253] mit Genehmigung.

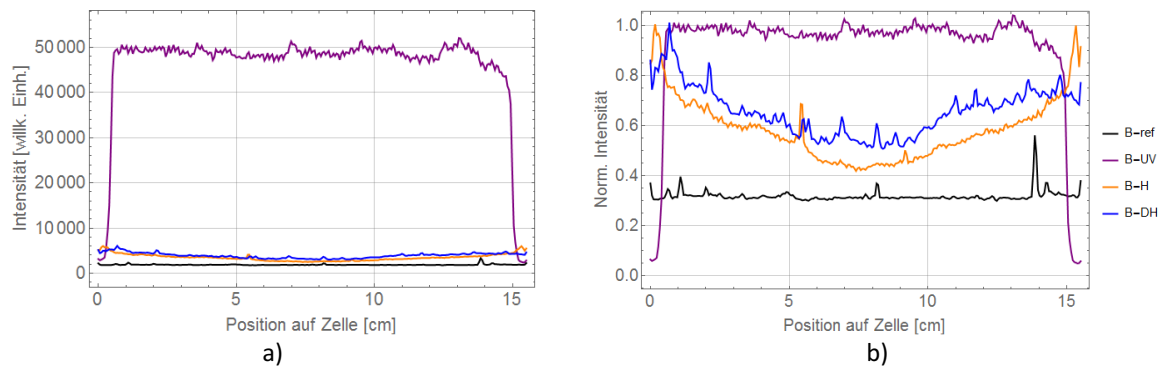


Abbildung 127: Intensität der Lumineszenz (Integriert von 428-800 nm) der thermisch und UV gealterten B-Module. Die Anregungsleistung betrug 2,6 mW. Eine Ausnahme ist das B-UV Modul mit 1,0 mW, die Intensität wurde auf die Anregungsleistung von 2,6 mW umgerechnet. a) Nachdruck von [253] mit Genehmigung.

Die Module der verschiedenen Sätze unterscheiden sich im ortsabhängigen Verlauf der Lumineszenzintensität voneinander. Die H und DH gealterten A-Module zeigen eine stärkere Abnahme der Intensität am Rand der Zelle, während die B-Module eine graduellere Abnahme zur Zellmitte hin aufweisen. Das UV gealterte Modul zeigt ein Plateau sehr hoher Lumineszenz über der Zelle, am Rand gibt es einen ca. 4 mm breiten Bereich in dem die Lumineszenz deutlich schwächer ist. In Abbildung 126 und Abbildung 127 sind die Intensitätsprofile entlang der Entnahmebereiche dargestellt.

Lumineszenzspektren

Die Lumineszenzspektren aller gealterten Module sind in Abbildung 128 dargestellt. Entlang der Entnahmebereiche wurden die Lumineszenzspektren über Bereiche von ca. $0,5 \times 1 \text{ cm}^2$ jeweils im Abstand von ca. 1 cm gemittelt. Die thermisch gealterten Module zeigen Lumineszenzspektren mit einer Emission um 460 nm, ähnlich zu den Kapitel 4 beobachteten Spektren nach thermischer Alterung. Die Lumineszenzspektren des UV gealterten B-Moduls zeigt eine komplexere Struktur, um 450-480 nm ist eine strukturierte Emission zu beobachten, ein langwelliges Emissionsmaximum tritt um 550 nm auf. Eine qualitative Änderung der Spektralform ist mit Ausnahme des lumineszenzarmen Randbereiches innerhalb des B-UV Moduls nicht zu beobachten.

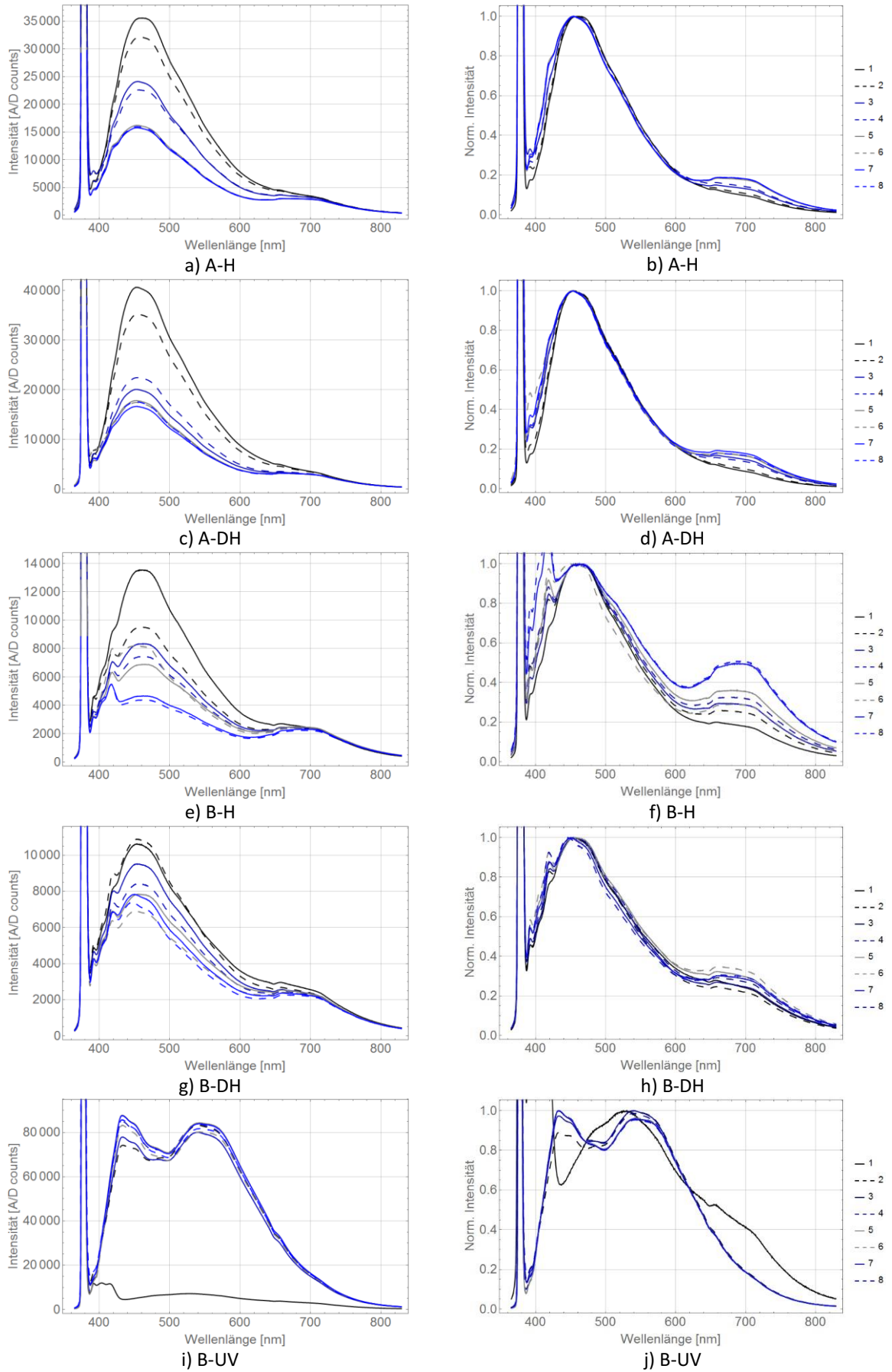


Abbildung 128: Lumineszenzspektren der A- und B-Module, gemittelt über Bereiche von ca. $0,5 \times 1 \text{ cm}^2$, in Abständen von ca. 1 cm vom Zellrand (1) zur Zellmitte (8) in unnormierter und normierter Darstellung. c), d) und i) Nachdruck von [253] mit Genehmigung.

7.3.1.2 Zusammenfassung

Die qualitative Charakterisierung der ortsabhängigen Änderung der Lumineszenz entspricht den Beobachtungen, wie sie für die entsprechende beschleunigte Alterung mehrfach an kommerziellen Modulen gefunden wurden, s. Kapitel 4. Die vier wesentlichen Merkmale der Lumineszenzmuster werden wie folgt zusammengefasst:

B-1 A-ref und B-ref: Keine ortsabhängige Veränderung der Lumineszenz.

B-2 A-H und A-DH: Stärkere Abnahme der Lumineszenzintensität im Randbereich (ca. 2-4 cm), fast konstant im Bereich der Zellmitte.

B-3 B-H und B-DH: Graduelle Abnahme der Lumineszenzintensität vom Rand zur Zellmitte.

B-4 B-UV: Geringe Lumineszenzintensität im Randbereich (ca. 0,5 cm), stufenartiger Anstieg zu einem Plateaubereich über der Zellmitte.

7.3.2 Thermogravimetrie

7.3.2.1 Kurvenform

Alle Proben zeigen den für EVA typischen Kurvenverlauf der Thermogramme einer TGA, in Abbildung 129 ist die Massenveränderung in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Probe beispielhaft

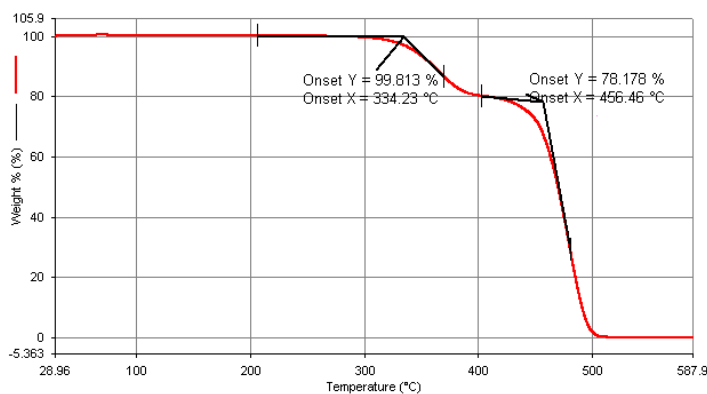


Abbildung 129: Beispielhafter Kurvenverlauf eines TGA-Thermogramms für die untersuchten EVA-Proben.

dargestellt. Angedeutet ist die Bestimmung von Onsetparametern, die als Schnittpunkt einer extrapolierten Basislinie und der Tangente an den Anstieg bestimmt werden [278]. Die Masseabnahme von EVA ist ein zweistufiger Prozess: Die Deacetylierung – die Abspaltung der Acetatgruppe, erfolgt bei einer Onsettemperatur von ca. 335°C, die Zersetzung der Hauptkette bei ca. 455°C. Dieser Kurvenverlauf ist für alle untersuchten Proben qualitativ gleich,

die Parameter stimmen mit Werten in der Literatur überein [279, 280]. Zu Beginn der Messung ist eine leichte Gewichtszunahme auf relativ etwas über 100 % zu bemerken, was vermutlich auf Gasadsorption oder Auftriebseffekte zurückgeführt werden kann.

7.3.2.2 Ortsabhängige Untersuchung

Die TGA-Messungen wurden bei allen Modulen jeweils mit einer Probe am Rand des Moduls und einer Probe aus der Mitte des Moduls durchgeführt. Da pro Modul und Probenposition nur eine Messung am Rand und in der Mitte vorgenommen werden konnte, wird der Fehler des Verfahrens einmalig als Standardabweichung aus mehreren Messungen vergleichbarer Proben ermittelt. Hierfür wurden drei Proben an unmittelbar benachbarten Stellen des A-ref Moduls entnommen. Es ergibt sich für die Bestimmung der Onsettemperaturen ein Fehler von 1,6°C. Die Standardabweichung für die Masse am Onset der Zersetzung liegt bei ca. 0,6 % (absolut). Zusätzlich wurde beobachtet, dass einige Proben nach vollständiger Zersetzung (bei 600°C) noch Restgewichte von ca. 1 % (absolut), bzw. ein negatives Restgewicht in dieser Größenordnung, aufweisen - möglicherweise aufgrund von Kalibriereffekten oder Rückständen auf den Proben. Der Fehler für die Bestimmung der Masse wird daher mit 1,6 % (absolut) angeben.

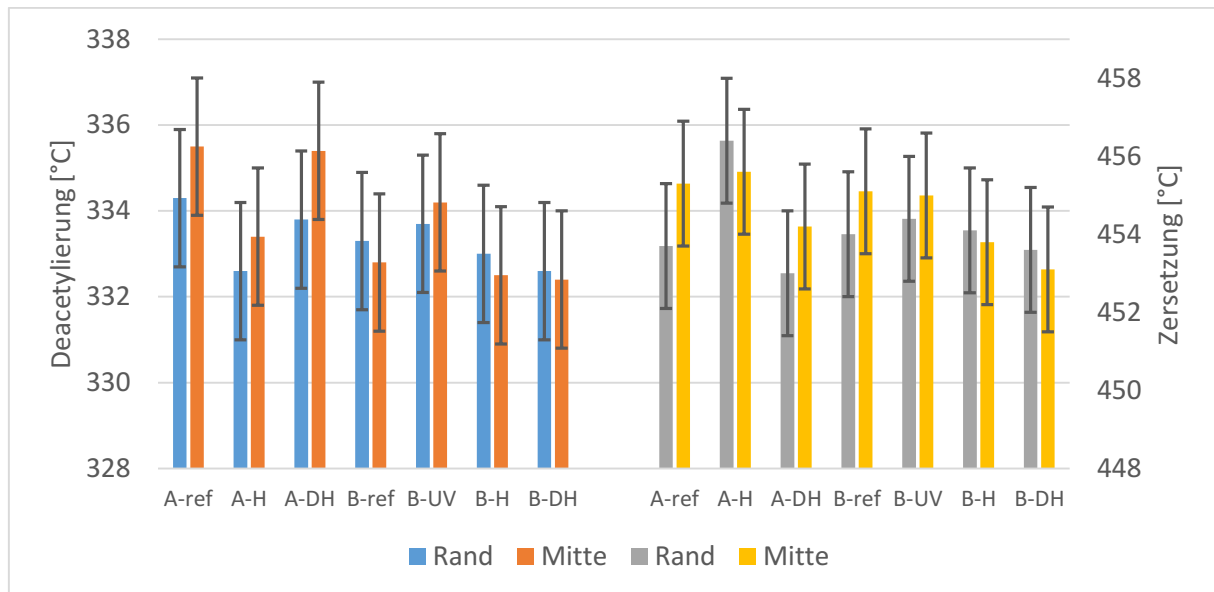


Abbildung 130: Übersicht über die Onsettemperaturen der Deacetylierung (links) und der Zersetzung (rechts).

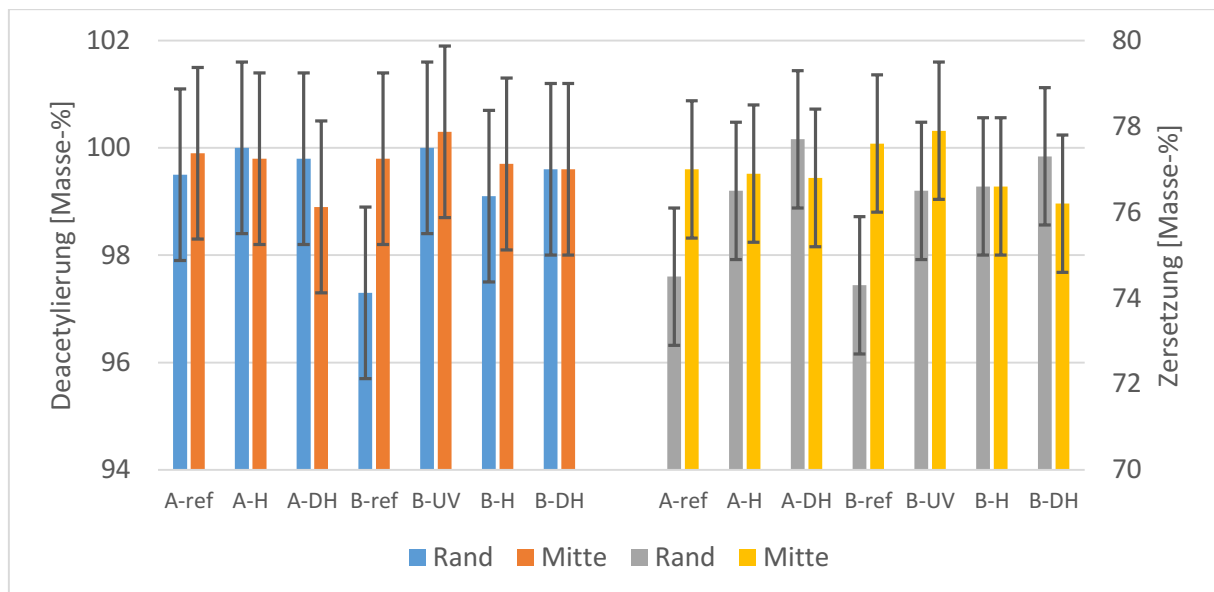


Abbildung 131: Übersicht über die Masse am Onset der Deacetylierung und der Zersetzung.

7.3.2.3 Diskussion

In Abbildung 130 sind die Onsettemperaturen der Deacetylierungsstufe und der Zersetzung je einer Probe am Rand und in der Mitte der Zelle für alle Module dargestellt. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass sich die Werte der gealterten und ungealterten Proben innerhalb der Messgenauigkeit nicht unterscheiden. Aus den Werten kann keine systematische Ortsabhängigkeit abgeleitet werden.

Die über alle Proben gemittelte Masse am Onset der Deacetylierung liegt bei 99,3 %. Die Tatsache, dass der Wert minimal unter 100 % liegt, befindet sich in Übereinstimmung mit empfindlichen TGA Messungen von EVA im Temperaturbereich bis 190°C, die zeigen, dass ein Masseverlust bereits bei 75°C beginnt und bis 155°C ein Masseverlust von ca. 0,3 % bei FC-EVA beobachtet werden kann [281], bevor der Masseverlust stark zunimmt.

Da die Degradation von EVA mit dem Abbau der Acetatgruppe einhergehen kann, ist prinzipiell zu erwarten, dass der VAc-Anteil infolge von Alterung abnimmt [35]. Infolge eines geringeren VAc Anteils wäre ein geringeres Restgewicht nach der Deacetylierung zu erwarten. Es wird jedoch keine Änderung außerhalb der Genauigkeitsgrenze beobachtet, s. Abbildung 131. Der Mittelwert der Restgewichte aller Proben am Onset der Zersetzungsstufe stimmt mit 77 % mit dem erwarteten Wert von 78 % für ein EVA mit 33 % Massenanteil VAc innerhalb des Fehlers gut überein.³⁵

In [282] wurden PV Minimodule nach verschiedenen beschleunigten Alterungsverfahren mittels TGA auf die Bildung von Essigsäure hin untersucht. Mit Ausnahme eines Minimoduls mit TAP Rückseite wurden bei Alterungsdauern bis zu 1600 h UV-Alterung keine nennenswerten Änderungen mittels TGA beobachtet. Ein quantitativer Vergleich verschiedener Proben, z.B. hinsichtlich des Masseverlustes konnte aber nicht erfolgen, da bei den dort untersuchten Proben bis zu 3,7 % Restgewicht verblieben, was als anorganischer Rückstand gedeutet wurde. Wang et al. beobachten erst nach 4000 h DH-Alterung eine minimale Änderung des Anteils der Seitengruppen [90]. Ketola et al. konnten nach 3000 h DH-Alterung Essigsäureanteile von 0,11-0,36 % feststellen [76]. Abweichende Berichte, die Unterschiede im Masseverlust zwischen ungealtertem und gealtertem FC- und UFC-EVA nennen [283], können unter genauerer Betrachtung der Messdaten vermutlich auf Kalibrierfehler zurückgeführt werden (die entsprechenden Thermogramme zeigen ein Probengewicht von deutlich über 100 % bei 300°C, was nicht diskutiert wird).

Der Literatur nach ist daher zu schließen, dass es in Anbetracht der Alterungsbedingungen in den hier untersuchten Proben nur zu einem sehr geringen Abbau von Acetatgruppen gekommen sein dürfte. Dies ist in Einklang mit der Tatsache, dass auch zwischen gealterten und ungealterten Modulen keine Änderungen außerhalb des Fehlers beobachtet werden.

7.3.2.4 Zusammenfassung

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen bei keinem Modul systematische Veränderungen der Werte für das Gewicht oder der Temperatur am Onset der Deacetylierung und der Zersetzung. Bei allen Minimodulproben, sowohl gealtert als auch ungealtert, liegen die ermittelten Unterschiede zwischen den Modulen sowie zwischen verschiedenen Entnahmestellen innerhalb des Messfehlers.

³⁵ Es ist zu bemerken, dass statt der Masse am Onset auch der Wendepunkt der Kurve diskutiert werden könnte – die Ergebnisse weichen aber qualitativ nicht ab.

7.3.3 Gedämpfte Totalreflektion

Die Hauptlinien der aufgenommenen ATR-Spektren können, entsprechend der Literatur, den für EVA charakteristischen Schwingungen zugeordnet werden, s. Abbildung 132.

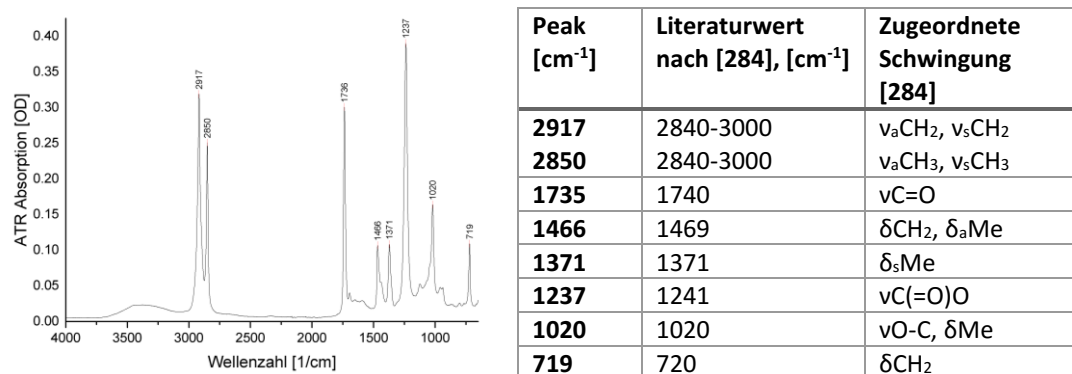


Abbildung 132: Beispielhaftes ATR Spektrum einer Probe mit Beschriftung der Wellenzahlen der Hauptlinien

7.3.3.1 Initialer Verdunstungseffekt bei DH-Proben

Bei der Messung erster Testproben aus den Modulen A-DH und B-DH traten besonders im Bereich um 3400 cm⁻¹ starke Schwankungen der Messwerte auf. Bei der Untersuchung möglicher Ursachen stellte sich heraus, dass die Absorption in diesem Bereich mit der Zeit abnimmt. Frisch entnommene Proben wurden sofort auf den ATR-Kristall gelegt und nicht mehr bewegt. Es wurde alle 5 Minuten eine Messung durchgeführt, die Anpresskraft wurde vor jeder Messung nachgeregelt. In den ersten 30 Minuten nach der Entnahme der Probe nimmt das Signal deutlich ab, s. Abbildung 133 a).

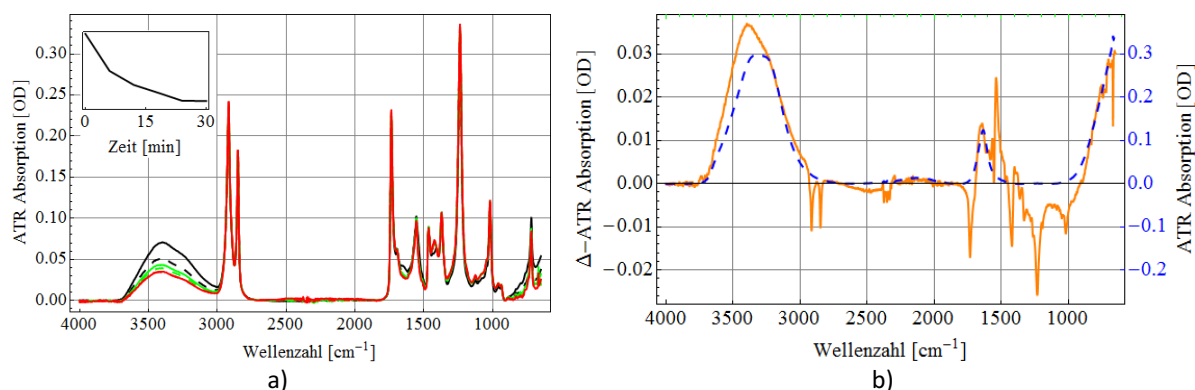


Abbildung 133: a) ATR-Spektren der Probe 0,5 cm vom Rand der Zelle des A-DH Moduls, jeweils alle 5 Minuten gemessen (in der Reihenfolge Schwarz-Grün-Rot). Im Insert: ATR-Absorption im Bereich 3400-3450 cm⁻¹ über der Zeit. b) Differenz der ATR-Spektren der ersten Messung und der Messung nach 30 Minuten (Orange). Zum Vergleich eine skalierte Absorptionskurve von Wasser

Das Differenzspektrum der ersten Messung und der Messung nach 30 Minuten zeigt qualitativ eine Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum von Wasser (Abbildung 133 b). Vergleichsmessungen an EVA-Folien zeigen allerdings, dass eine 24 h unter DH Bedingungen offen ausgelagerte Folie keine Anzeichen einer Wasseransammlung bei einer Messung unmittelbar nach der Entnahme aus der Klimakammer aufweist. Eine Photoreaktion konnte durch eine Vergleichsmessung unter Lichtausschluss ebenfalls ausgeschlossen werden. Eine Messung unter Sauerstoffausschluss konnte nicht durchgeführt werden, daher kann eine Oxidationsreaktion nicht ausgeschlossen werden. Da der Messpunkt am Rand der Zelle lag, ist es jedoch unwahrscheinlich, dass eine derartige Reaktion des EVA bereits im Modul durch Sauerstoffknappheit verhindert wurde. Vergleichsmessungen an den Probenrückseiten zeigen, dass dieser Effekt besonders auf der Frontglasseite der Probe beobachtet wird. Da es verschiedenen Berichte in der Literatur für eine mögliche Wasseransammlung an Grenzflächen innerhalb von PV-Modulen gibt, kann auch spekuliert werden, dass die Grenzfläche zum Glas eine Rolle für diesen Effekt spielt [126, 285, 286]: An der Glas-EVA Grenzfläche könnte sich lokal

Wasser sammeln, welches in relativ kurzer Zeit nach der Probenextraktion verdunstet. Da ATR Messungen besonders oberflächensensitiv sind, würde auch eine sehr geringe Wassermenge, die sich nur auf der Probenoberfläche befindet, bereits einen großen Signalbeitrag liefern. Die Annahme eines Grenzflächeneffektes korreliert mit der Beobachtung bei der Probenpräparation, dass das Ablösen der EVA-Schicht vom Glas bei den A-DH Proben subjektiv leichter erschien als bei den A-ref und A-H Proben.

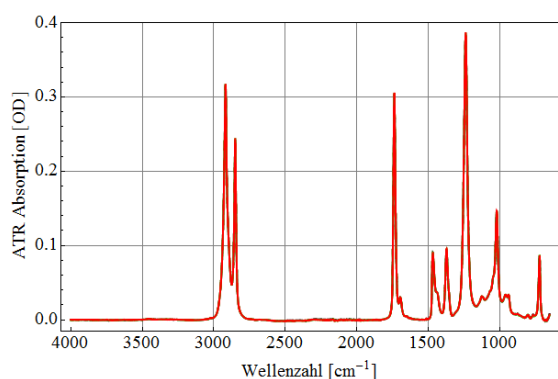


Abbildung 134: ATR-Absorption der Probe A-H zu drei Zeitpunkten nach der Entnahme, alle Spektren sind deckungsgleich.

Die in Abbildung 137 e) dargestellten Messdaten des A-DH Moduls zeigen daher die Messungen der Proben des Minimoduls A-DH 2 Stunden nach Entnahme des EVA, eine Nachmessung derselben Proben nach ca. 20 Stunden stimmt qualitativ damit überein. Gleiches gilt für die Proben aus dem B-DH Modul – Abbildung 137 f) zeigt die Messung 4 h nach Entnahme der Proben.

Vergleichsmessungen an den H gealterten Proben (A-H, s. Abbildung 134) zeigen weder einen Signalbeitrag im Bereich 3400 cm^{-1} noch eine Veränderung der ATR

7.3.3.2 Ortsabhängige Untersuchung der ATR Absorption

In Abbildung 135 sind die ATR-Spektren der Proben des A-DH Moduls dargestellt. Der ortsabhängige Verlauf zeigt keine qualitativen Veränderungen der Spektren hinsichtlich eines deutlichen Auftauchens oder Verschwindens von Absorptionsbanden. Systematische Veränderungen der ATR Spektren in Abhängigkeit von der Position der Probe im Modul können nicht eindeutig aus den Spektren abgelesen werden. Ein erster Überblick über Spektralbereiche mit einer ortsabhängigen Änderung ist in Abbildung 136 gezeigt. Darin ist die Steigung einer linearen Funktion dargestellt, die an die ortsabhängigen Werte der ATR-Absorption für jede Wellenzahl angefitet wurde. Negative Werte bedeuten einen abnehmenden Trend zur Zellmitte hin, positive Werte eine Zunahme zur Zellmitte.

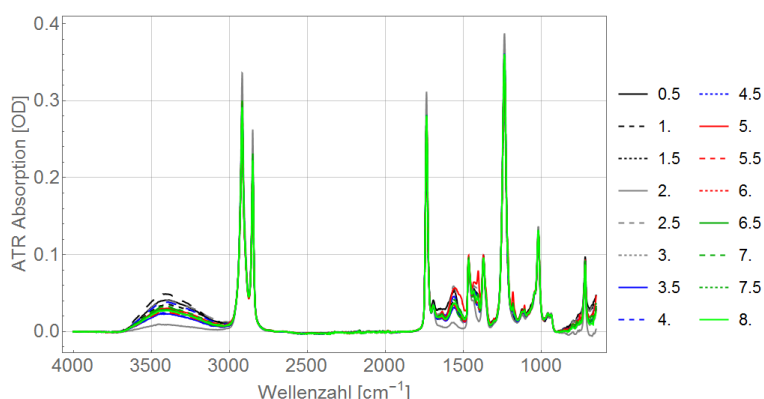


Abbildung 135: ATR Spektren der Proben A-DH Moduls an verschiedenen Stellen, in der Legende: Abstand zum Rand der Probe in cm.

Um charakteristische Veränderungen in den ATR Spektren zu untersuchen, wurden die Spektralbereiche identifiziert, die in der Literatur [35, 90, 124, 152, 282, 284, 287–299] mit der Degradation von EVA (und teilweise PE) in Zusammenhang gebracht werden. Für die ortsabhängige Untersuchung der ATR Absorption werden auf Basis der Literatur die relevantesten Spektralbereiche

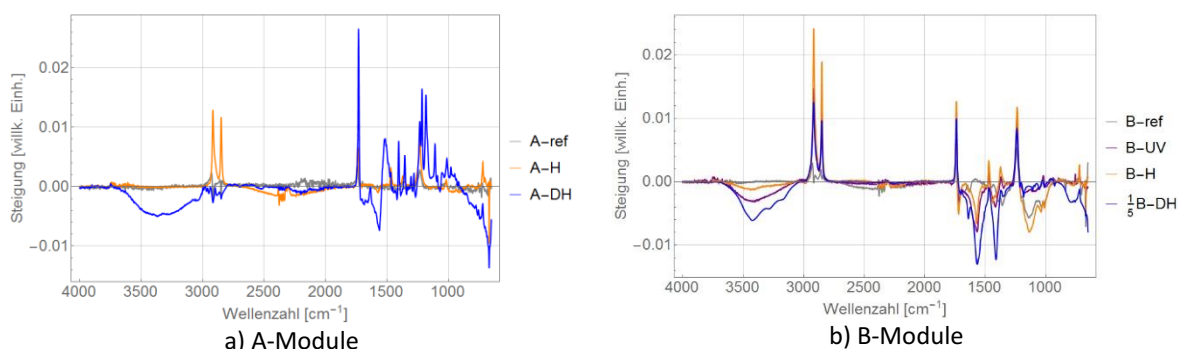


Abbildung 136: Steigung einer linearen Funktion, die an die ortsabhängigen Werte der ATR-Absorption angefügt wurde. Bei der A-H Probe wurde der 1. Messpunkt am Rand aus der Berechnung herausgenommen. Die Steigungswerte des B-DH Moduls sind um den Faktor 5 größer und wurden zur Darstellung skaliert.

ausgewählt: Der Bereich der ketonischen Carbonyle ($1686\text{--}1719\text{ cm}^{-1}$) sowie der Bereich von $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, der auf C=C Doppelbindungen hindeuten könnte [288, 298], sowie der Hydroxylabsorption; für die Darstellung wurde über den Bereich von $3400\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ gemittelt. Diese werden zusammen mit den EVA-Hauptlinien bei 2917 , 1736 , 1468 und 1237 cm^{-1} in Abbildung 137 für alle Module über dem Abstand zum Rand der Zelle dargestellt.

Die ATR-Messungen der Proben der Referenzmodule zeigen erwartungsgemäß keine systematische Veränderung der Absorption in Abhängigkeit von der Position im Modul.

Im Spektralbereich der Hydroxylabsorption ($3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) kann ein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen gealterten Modulen festgestellt werden: Die H gealterten Module zeigen in diesem Spektralbereich fast keine Absorption, die Proben der DH Module und des UV-Moduls zeigen hingegen eine deutliche Absorption. Die Absorption in diesem Spektralbereich schwankt zwar stark, die Tendenz einer Abnahme zur Zellmitte ist dennoch zu bemerken.

Die Absorption im Spektralbereich um $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ korreliert hinsichtlich der Ortsabhängigkeit zur Absorption im Spektralbereich der Hydroxylabsorption. Auch eine genauere Untersuchung des Spektralbereiches bei einzelnen Wellenlängen zeigt keine qualitativ abweichenden Trends. Das Auftreten von Absorptionsbanden, die auf ungesättigte Bindungen hindeuten könnten, wie Gu et al. [298] beobachtete, kann hier nicht eindeutig beobachtet werden.

Der Bereich der Carbonylabsorption wird von der für EVA charakteristischen Hauptlinie der Carbonylfunktion der Acetatgruppe bei 1736 cm^{-1} dominiert, daher ist eine spektrale Trennung der Carbonylfunktion der Acetatgruppe von alterungsbedingt gebildeten ketonischen Carbonylen nicht ohne weiteres möglich. Als Bereich der alterungsbedingten Carbonylabsorption wird die Absorption bei 1717 cm^{-1} und ein Bereich von $1686\text{--}1719\text{ cm}^{-1}$, der durch Konjugation von Carbonylen mit C=C Doppelbindungen in Frage kommt, betrachtet. In den gealterten B-Module ist festzustellen, dass die Absorption im Bereich der ketonischen Carbonyle tendenziell zur Zellmitte hin abnimmt. Das A-DH Modul zeigt an drei Messpunkten am Rand eine Zunahme der Absorption gegenüber den Messpunkten über der Mitte der Zelle. In Kombination mit der Beobachtung, dass die EVA-Hauptlinie bei 1735 cm^{-1} eine inverse Korrelation zur Absorption im Bereich ketonischer Carbonyle zeigt, ist dies trotz der geringen Veränderung der Messwerte ein starkes Indiz für eine Zunahme ketonischer Carbonyle [297]. Im Spektralbereich um 1175 cm^{-1} , der auch ketonischen Carbonylen zugeordnet wird [124, 290, 294], ist keine systematische örtliche Veränderung zu beobachten, möglicherweise aufgrund der geringeren absoluten Absorption in diesem Bereich oder aufgrund von Basislinieneffekten.

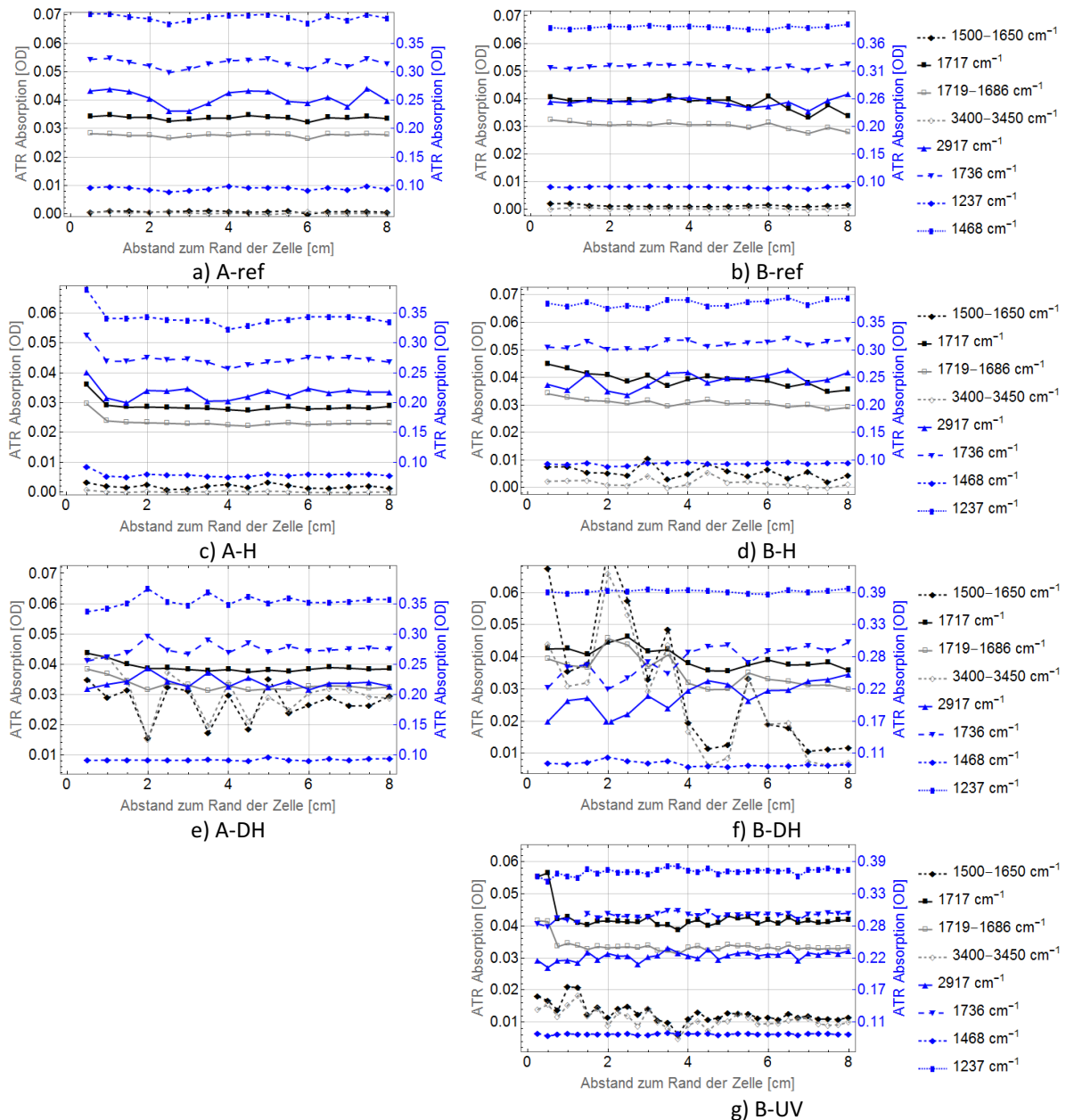


Abbildung 137: Ortsabhängige Darstellung der ATR-Absorption in verschiedenen Spektralbereichen.

Dass A-H Modul zeigt keinen deutlichen Trend. Es ist nur zu bemerken, dass die Absorption des ersten Messpunktes am Rand in allen untersuchten Spektralbereichen erhöht ist. Eine höhere Absorption der Basislinie gegenüber den übrigen Messpunkten kann dort aber nicht beobachtet werden, Einkoppelverluste scheinen daher als Ursache unwahrscheinlich. Da die Absorption auch ohne Basislinienkorrektur höher als bei den übrigen Messpunkten ist, kann ein Fehler durch die Basislinienkorrektur auch ausgeschlossen werden. Die Abweichung dieses Messpunktes vom allgemeinen Trend kann momentan nicht erklärt werden.

7.3.3.3 Diskussion

Eine mögliche Korrelation zum VAc-Gehalt von EVA kann aus dem Peakverhältnis der Absorption bei 1240 cm^{-1} / 1472 cm^{-1} [300] ebenso wie bei 1740 cm^{-1} / 1464 cm^{-1} [301, 302] abgeleitet werden. In Abbildung 138 ist der Quotient der Absorption der EVA-Hauptlinien bei 1236 cm^{-1} und 1466 cm^{-1} für alle Proben in Abhängigkeit von der Probenposition im Modul dargestellt. Die A-DH Proben zeigen überall einen etwas geringeren Wert, die B-DH Proben nur in einem ca. 4 cm breiten Randbereich. Die DH Proben zeigen insgesamt die größte Streuung der Messwerte. Bei den übrigen Proben ist keine

signifikante Veränderung dieses Quotienten zu beobachten. Aus den ATR Messdaten kann daher keine eindeutige Aussage über eine mögliche Veränderung des VAc-Gehaltes abgeleitet werden. Dies stimmt prinzipiell mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Messungen überein, die innerhalb des Fehlers von ca. 1 % ebenfalls keine systematische Veränderung des VAc-Gehaltes zeigen, weder ortsabhängig noch zwischen gealterten und ungealterten Proben. Zum untersuchten Alterungszeitpunkt müssen die Messmethoden ATR und TGA als zu unempfindlich bewertet werden, um eine Veränderung belastbar zu detektieren.

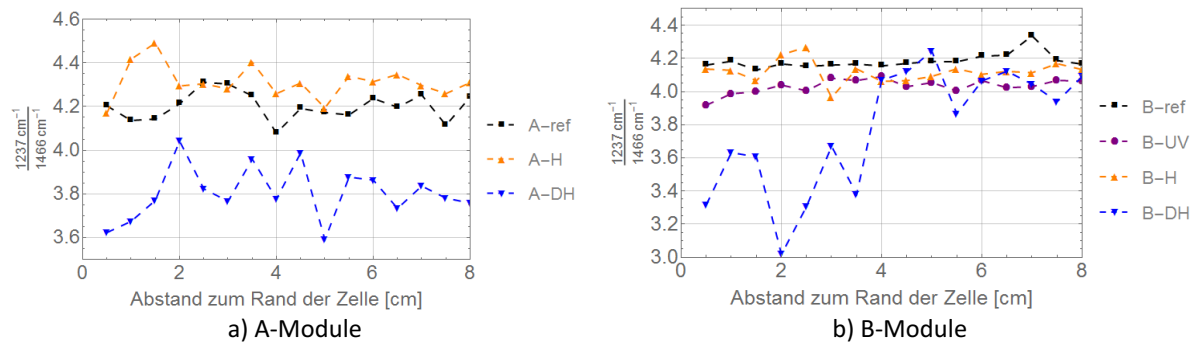


Abbildung 138: Peakverhältnis der ATR Absorption der EVA-Hauptlinien bei 1236 cm^{-1} und 1466 cm^{-1} .

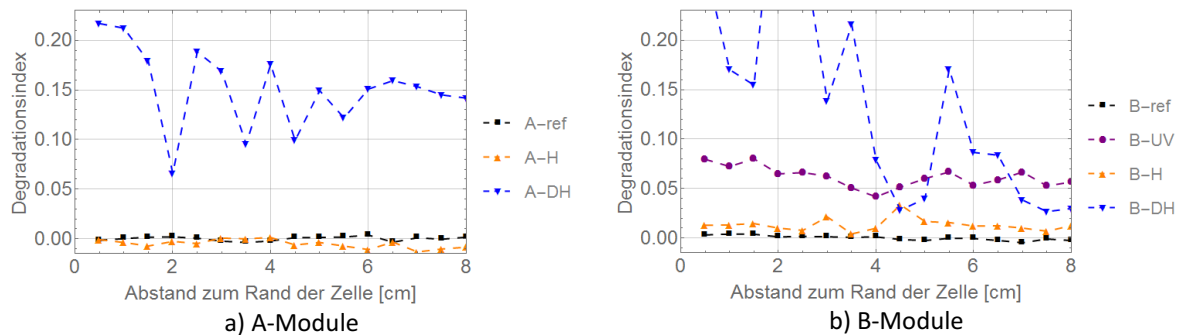


Abbildung 139: Ortsabhängigkeit des Quotienten der Integralen Absorption von $2200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ und $2770\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$. Für die gealterten Proben ist die Differenz zum Wert der Referenzprobe dargestellt. Von den absoluten Werten der Referenzprobe wurde der Mittelwert subtrahiert. Um den Trend aller Kurven auf einer Skala darzustellen liegen einige Messpunkte des B-DH Moduls außerhalb des Darstellungsbereichs. Dies hat keine Auswirkung auf die Interpretation.

Oreski und Wallner [303] nutzen die Definition eines Photodegradationsindex, der für den Vergleich verschiedener Oberflächenbeschichtungen mittels FTIR Messung eingeführt wurde [304], zur Charakterisierung der UV-Alterung verschiedener Materialien für PV Anwendungen, unter anderem auch EVA. Eine monotone Zunahme des Degradationsindex konnte in Abhängigkeit von der Dauer der UV-Alterung bei allen untersuchten Materialien beobachtet werden. Der Index ist als Quotient der Fläche unter der Kurve der IR Absorption im Bereich $2200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ und $2700\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ definiert. Der Wert der ungealterten Probe wird von den Werten der gealterten Proben subtrahiert. Es kann festgestellt werden, dass dieser Degradationsindex bei den DH und UV gealterten Proben tendenziell zur Zellmitte hin abnimmt, s. Abbildung 139. Die H gealterten Proben zeigen keine deutliche Abweichung vom Referenzmodul. Eine Korrelation zum ortsabhängigen Verlauf der Lumineszenz scheint nicht zu bestehen.

Die insgesamt geringen Änderungen der ATR-Absorption im Carbonylbereich sind für eine quantitative Beschreibung bzw. Charakterisierung der Ortsabhängigkeit zu gering. Lediglich die Tendenz einer Abnahme der Absorption zur Modulmitte hin kann bei den thermisch gealterten Modulen bemerkt werden. Abgesehen davon ist eine Korrelation zur Lumineszenzintensität (insbesondere unter Berücksichtigung des Unterschieds zwischen B-2 und B-3) nicht belegbar.

Ein linearer Zusammenhang zwischen dem Carbonylindex und der Lumineszenzintensität ist nach Rodríguez-Vázquez [152] nicht zu erwarten. Das Degradationsverhalten von EVA bei Ofenalterung (120°C, trocken) zeigt zwar mit zunehmender Alterungsdauer qualitativ einen Anstieg sowohl des Carbonylindex als auch der Lumineszenz bei 445 nm (Anregung bei 390 nm)³⁶, die Kinetik zeigt jedoch, dass die Lumineszenz deutlich früher zunimmt als der Carbonylindex und keine lineare Korrelation über die gesamte Alterungsdauer angenommen werden kann.

Die UV-gealterten Proben zeigen eindeutig eine starke Carbonylabsorption im Randbereich der Zelle, die abrupt auf einen geringeren Wert abnimmt, der über der Zellmitte konstant ist. Die stufenartige Abnahme der ATR-Absorption im Bereich der Carbonyle ca. 0,5 bis 1 cm vom Rand der Zelle verhält sich invers zur Lumineszenzintensität (B-4), die dort einen lumineszenzarmen Bereich aufweist, die stufenartig zur Zellmitte hin zunimmt. Diese Messung wurde aufgrund der geringen Zahl der Messpunkte im lumineszenzarmen Randbereich an benachbarten Stellen wiederholt und die Ergebnisse bestätigt.

Eine direkt vergleichbare Beobachtung ist in der Literatur nicht zu finden. Bei Czanderna und Pern findet sich das Ergebnis einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an einer EVA Probe, die im transparenten Bereich am Rand einer Zelle eines freibewitterten Modules entnommen wurde und im Vergleich zu einer EVA-Probe aus dem braunen Bereich gezeigt wird. Die EVA Probe vom Rand zeigt einen deutlichen Beitrag im Energiebereich der C=O Bindung, der im braunen Bereich nicht auftritt [35]. Dies spricht für die Annahme, dass die höhere Absorption um 1717 cm⁻¹ durch Carbonyle verursacht ist. Die Verteilung der Lumineszenz deutet dann allerdings darauf hin, dass im lumineszenzarmen Randbereich UV gealterter Module die Bildung von Carbonylen nicht in der Weise mit der Lumineszenzintensität korreliert, wie dies für thermisch gealterte Proben vermutet wird.

7.3.3.4 Zusammenfassung

Es konnten nur geringe Veränderungen in der ATR-Absorption der verschiedenen Proben gefunden werden. Die ATR-Messung ist zu ungenau um quantitative Aussagen zu gewinnen. Qualitativ wird das Auftreten einer Absorption im Hydroxylbereich bei DH gealterten Proben sowie den Proben des B-UV Moduls beobachtet. Diese tritt bei trocken gealterten Proben sowie den Referenzproben nicht auf. Ein daraus abgeleiteter Degradationsindex zeigt bei DH und UV gealterten Proben tendenziell eine Abnahme zur Zellmitte. Die ATR-Absorption im Carbonylbereich zeigt ebenfalls die Tendenz einer Abnahme der Absorption vom Zellrand zur Mitte bei den thermisch gealterten Proben. Eine Korrelation der ATR-Absorption zum ortsabhängigen Verlauf der Lumineszenzintensität kann für die H und DH gealterten Module aber nicht beurteilt werden. Eine stufenartige Abnahme der Carbonylabsorption im Bereich um 0,5 cm vom Zellrand wird am B-UV Modul beobachtet, dies korreliert mit der stufenartigen Zunahme der Lumineszenzintensität.

7.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

7.3.4.1 Kurvenform

In Abbildung 140 ist der Verlauf des Wärmeflusses in Abhängigkeit von der Temperatur für eine EVA Probe beispielhaft dargestellt. Beim ersten Aufheizen ist ein endothermer Doppelpeak mit Maxima um 40 und 65°C festzustellen. In der Literatur wird dieser dem Schmelzen zweier kristalliner Phasen zugeschrieben [281, 305, 306]. Bei niedrigerer Temperatur (auch als L-Peak bezeichnet [295]) schmelzen weniger perfekte, kleinere kristalline Bereiche, bei höherer Temperatur (H-Peak) größere, strenger regulär strukturierte Kristalle [113, 281]. Die absolute Lage der Maxima von um 40°C und ca. 60-65°C stimmt mit Werten aus der Literatur für vergleichbare EVA überein [216, 281, 305, 307–310].

³⁶ Es findet sich kein expliziter Hinweis darauf, dass diese Wellenlänge auch bei dieser Messung verwendet wurde, eine Darstellung des Spektrums suggeriert dies jedoch.

Beim Vergleich ist zu beachten, dass sich diese Werte durch Veränderung der experimentellen Parameter verändern: Eine Verschiebung der Peaktemperatur in Abhängigkeit von der Heizrate ist zu erwarten [254] und liegt bei ca. 5°C bei Erhöhung der Heizrate von 2°C/min auf 10°C/min [311]. Beim Abkühlen tritt bei ca. 42°C ein exothermer Peak durch die Rekristallisation auf. Beim 2. Aufheizen der Probe ist die Form des endothermen Peaks gegenüber der 1. Heizphase verändert, der Peak um 40°C ist weniger stark ausgeprägt als der Peak um 60-65°C.

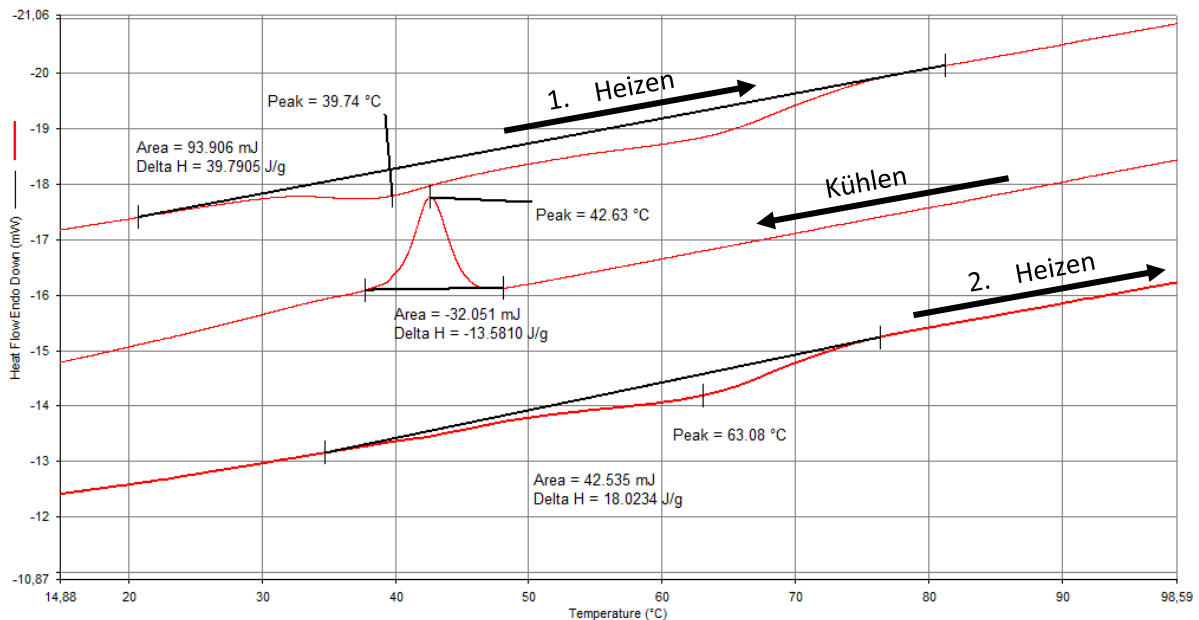


Abbildung 140: Beispielhafte Darstellung der typischen DSC-Kurven der untersuchten EVA-Proben, von oben nach unten: Erstes Aufheizen, Kühlen, zweites Aufheizen. Beispielhaft sind jeweils lineare Basislinien (zur Berechnung der Schmelzenthalpie) sowie die Peaktemperatur angedeutet.

7.3.4.2 Ortsabhängige Untersuchung der Eigenschaften

Die Proben der ungealterten und der thermisch gealterten Module unterscheiden sich im Wärmefluss während der ersten Heizphase qualitativ nicht, s. Abbildung 141. Alle Proben weisen den charakteristischen endothermen Doppelpeak auf. Nur die Proben des B-UV Moduls weichen in dieser Hinsicht von allen anderen ab, diese zeigen einen schmalen Peak um 69°C sowie einen breiteren Peak um 45°C, der eine zusätzliche Schulter aufweist.

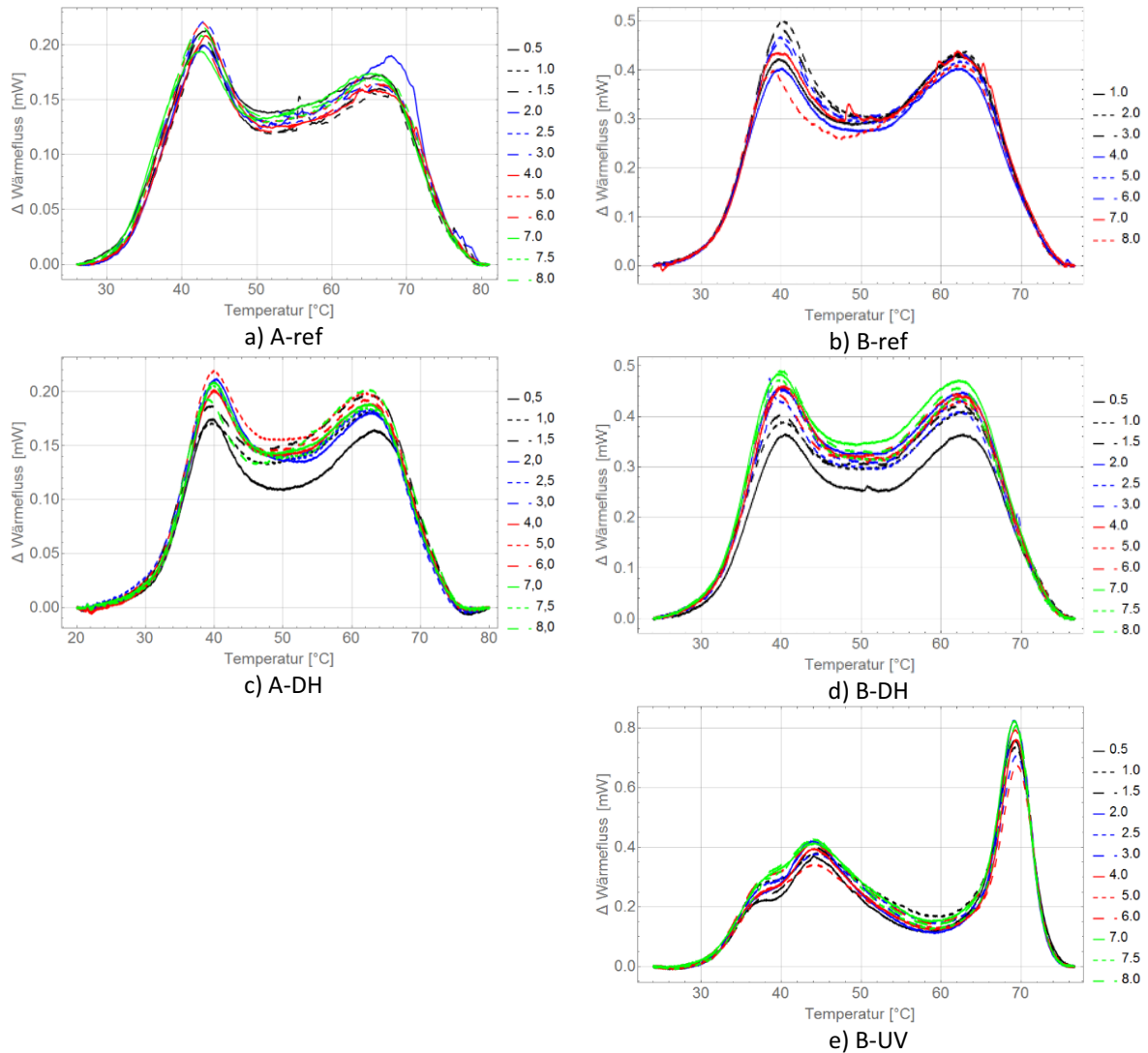
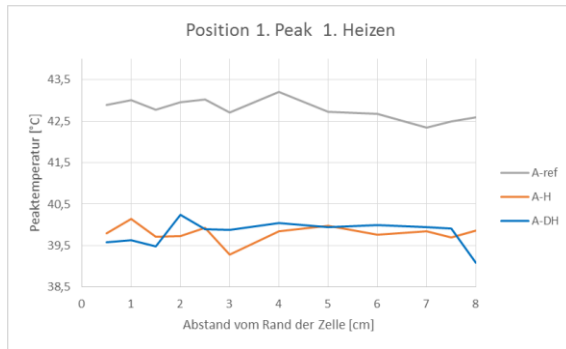
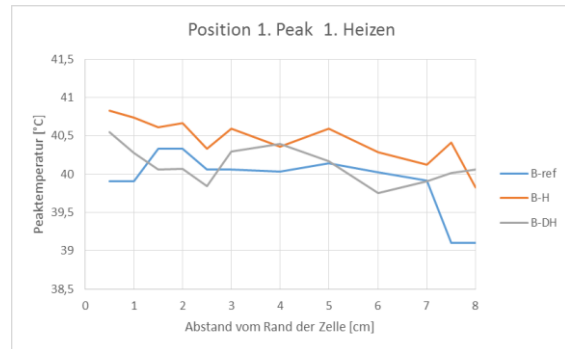


Abbildung 141: Basislinienkorrigierter Wärmefluss des Schmelzpeaks der 1. Heizphase, in Abhängigkeit von der Temperatur. Legenden: Abstand vom Rand der Zelle in cm.

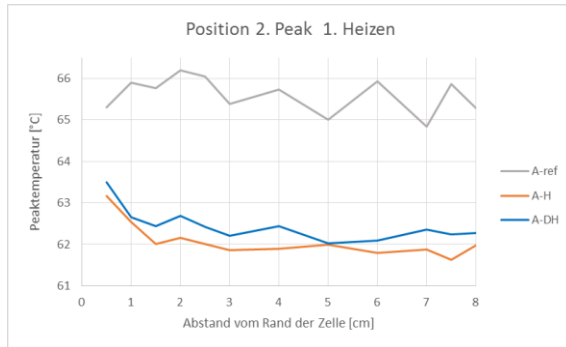
Die Peaktemperaturen des L- und H-Peaks und die Schmelzenthalpie sind in Abhängigkeit von der Entnahmeposition in Abbildung 142 dargestellt. Eine deutliche Änderung ist zwischen den ungealterten und den gealterten A-Proben zu beobachten: Die Peaktemperatur der gealterten Proben ist unabhängig von der Position deutlich geringer als die der Referenzproben. Die Peaktemperatur des L-Peaks um 40°C zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Position der Probe im Modul, nur die B-H Probe zeigt eine leichte Abnahme zur Zellmitte hin. Die Position des H-Peaks hingegen zeigt bei allen gealterten Modulen tendenziell eine Abnahme zur Zellmitte.



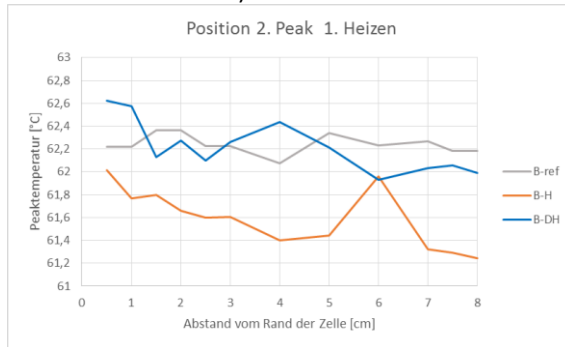
a) A-Module



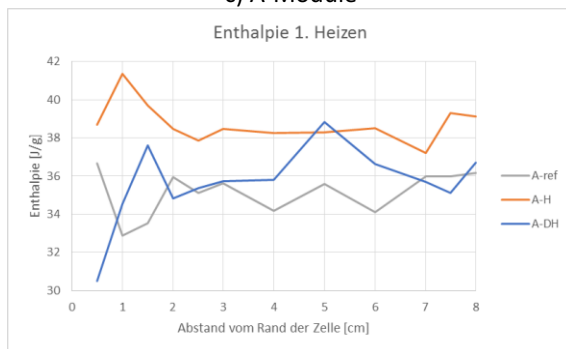
b) B-Module



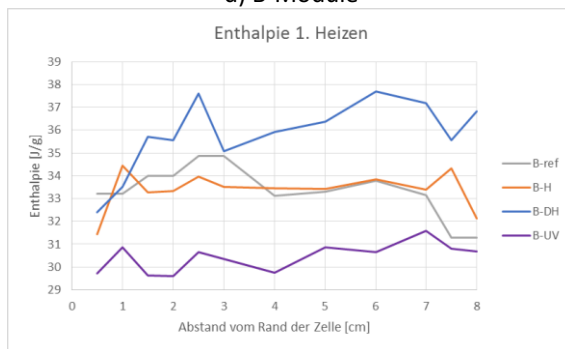
c) A-Module



d) B-Module



e) A-Module



f) B-Module

Abbildung 142: Parameter des Schmelzpeaks der 1. Heizphase.

Während der Abkühlung tritt bei allen Proben genau ein exothermer Peak auf, der durch die Rekristallisation verursacht ist (nicht dargestellt). Enthalpie wird mit einer linearen Basislinie und für jedes Modul festen Temperaturgrenzen bestimmt. Das Verfahren ist auch bei einem Versatz der Basislinie, die auf eine Änderung der spezifischen Wärmekapazität hindeutet, üblich [254]. Die Position des Peaks kann sowohl durch die Peaktemperatur als auch durch den Onset der Kristallisation beschrieben werden [254], eine qualitative Änderung des Verhaltens wird nicht beobachtet, s. Abbildung 143. Im Folgenden wird nur noch die Peaktemperatur untersucht.

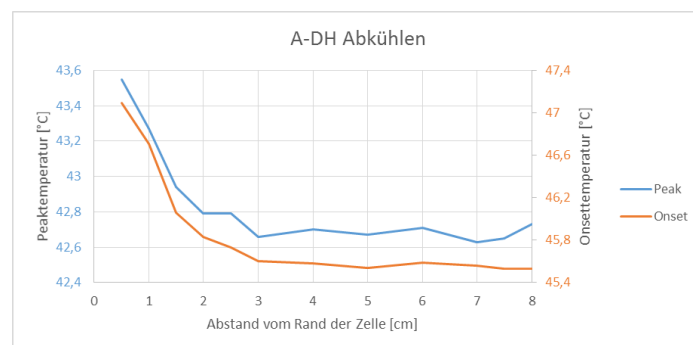


Abbildung 143. Vergleich der Peaktemperatur mit der Onsettemperatur der Kristallisation.

Während die Peaktemperatur der Referenzproben keine Änderung in Abhängigkeit von der Position der Probe im Modul aufweist, ist bei den gealterten Proben klar zu erkennen, dass die Peaktemperatur mit zunehmendem Abstand vom Rand der Zelle abnimmt, s. Abbildung 144. Die Werte der Enthalpie streuen wesentlich stärker als die Peaktemperaturen. Bei allen gealterten Modulen, mit Ausnahme des B-DH Moduls, ist tendenziell eine Abnahme der Enthalpie zur Zellmitte hin beobachtbar.

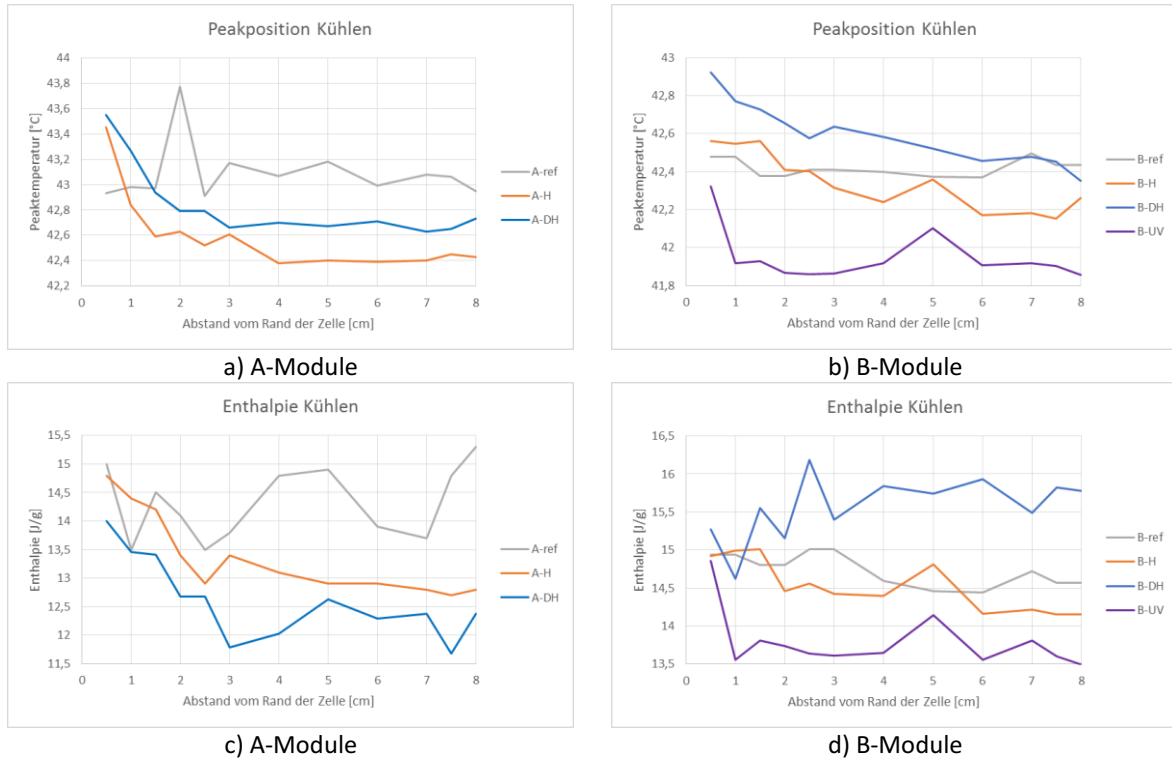


Abbildung 144: Parameter des Rekristallisationspeaks der 1. Kühlphase.

Beim zweiten Aufheizen tritt bei allen Proben ein endothermer Peak um 62°C auf (In Abbildung 145 beispielhaft dargestellt für die Proben der Module B-DH und B-UV). Im Bereich um 42°C ist bei einigen Proben noch eine schwach ausgeprägte Schulter zu erkennen, die für die Auswertung vernachlässigt wird.

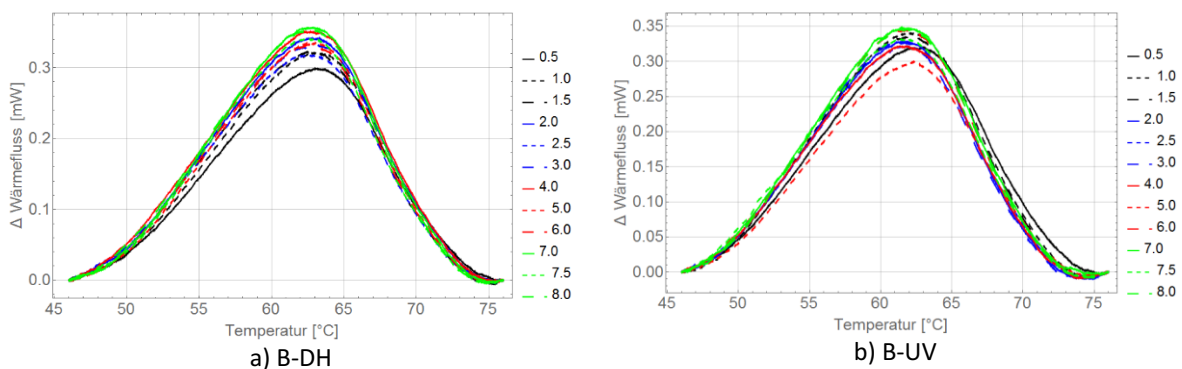


Abbildung 145: Basislinienkorrigierter Wärmefluss in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich des Schmelzpeaks der 2. Heizphase. Legenden: Abstand vom Rand der Zelle in cm.

Die Position des Schmelzpeaks der zweiten Heizphase von ca. 62°C liegt im Bereich des H-Peaks der ersten Heizphase. Wie für die Peaktemperatur des H-Peaks der ersten Heizphase wird für die Peaktemperatur des Schmelzpeaks der zweiten Heizphase tendenziell eine Abnahme zur Zellmitte hin beobachtet, s. Abbildung 146.

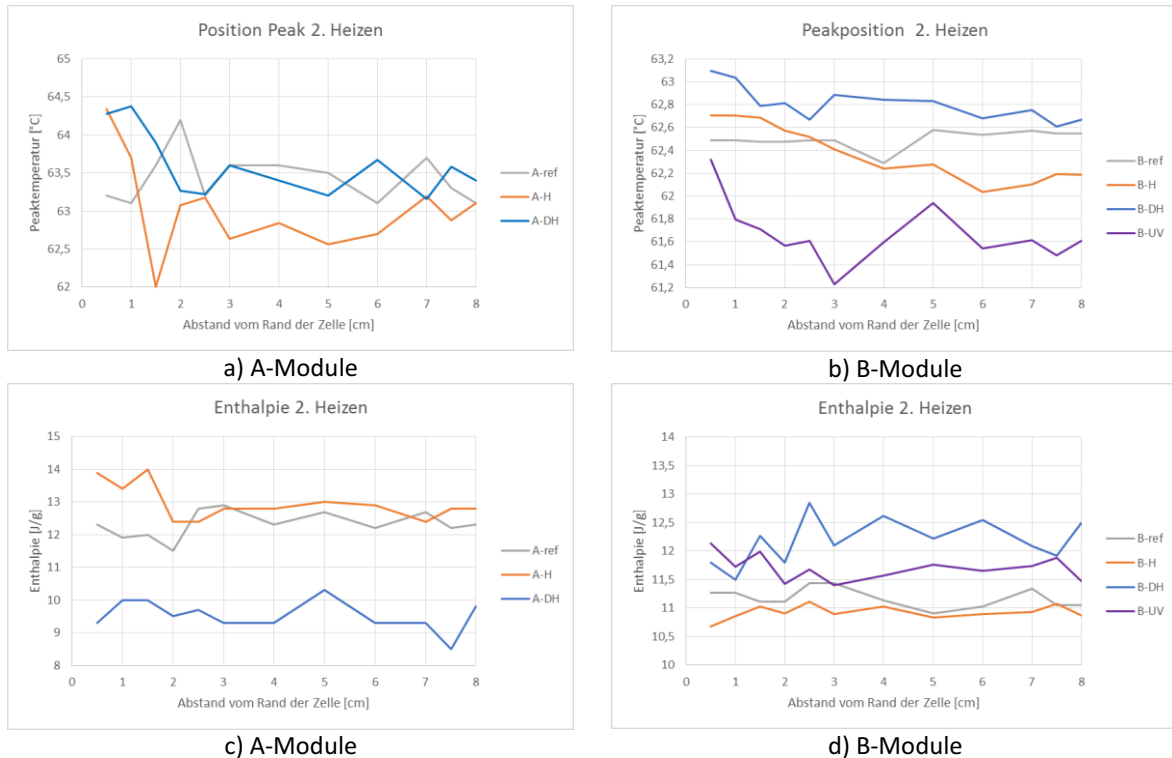


Abbildung 146: Parameter des Schmelzpeaks der 2. Heizphase.

Die Schmelzenthalpie zeigt keine ortsabhängige Veränderung. Es ist zu bemerken, dass die Schmelzenthalpie der A-DH Proben geringer als die der anderen A Proben ist und die Schmelzenthalpie der B-DH Probe größer als die der übrigen B-Proben. Diese Widersprüchlichkeit deutet eher auf eine große Probe-zu-Probe Streuung dieses Wertes hin als auf eine alterungsbedingte Veränderung.

In der DSC 4000 erfolgte der zweite Heizvorgang unter synthetischer Luft bis 300°C, um den Onset der exothermen Oxidation zu beobachten. Die Onsettemperaturen aller Proben sind in Abbildung 147 orts aufgelöst dargestellt. Die A-Proben zeigen Onsettemperaturen in Bereich von 185°C bis 220°C, die B-Proben in Bereich von 219°C bis 231°C. Bei den gealterten Proben wird die Tendenz einer Zunahme der Onsettemperatur der Oxidation zur Zellmitte hin beobachtet, während die Referenzproben keine Ortsabhängigkeit aufweisen. Eine Beschreibung der Kurvenform des ortabhängigen Verlaufs ist aufgrund der Streuung der Messdaten nicht abzuleiten.

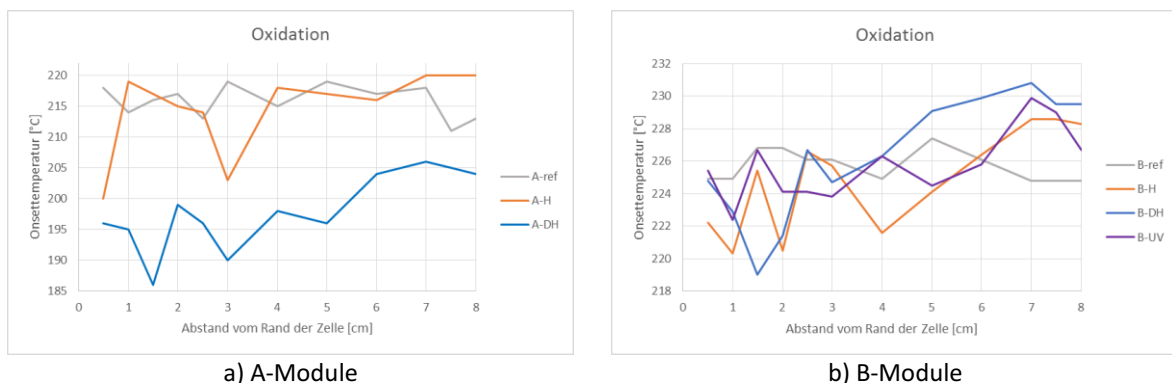


Abbildung 147: Onset der Oxidation, bestimmt aus der Aufheizphase unter synthetischer Luft.

7.3.4.3 Korrelation zur Lumineszenz

Keiner der diskutierten Parameter zeigt eine Ortsabhängigkeit bei den Referenzmodulen; die Ergebnisse der DSC Messungen entsprechen der Beobachtung B-1. Untersucht man die Parameter der DSC Messungen gezielt auf eine Korrelation zur Lumineszenzintensität der gealterten Module so weist

besonders die Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Verhalten der Lumineszenz (Beobachtungen B-2, B-3 und B-4) auf: Alle thermisch gealterten Module zeigen eine Abnahme der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks zur Zellmitte hin. Das Profil der ortsabhängigen Veränderung korreliert mit dem der Lumineszenzintensität, s. Abbildung 148 (ortsabhängige Darstellung aller Parameter im Anhang, Abbildung 186 bis Abbildung 189): Die A-Module zeigen einen stärkeren Rückgang der Peaktemperatur im Randbereich (B-2), die B-Module einen graduelleren Rückgang (B-3). Das B-UV Modul zeigt am Messpunkt im Randbereich bei 0,5 cm sprunghaft eine höhere Peaktemperatur, im Bereich der Zellmitte sind die Peaktemperaturen eher konstant. Die stufenartige Veränderung der Lumineszenzintensität (B-4) kann somit auch für die Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks beobachtet werden. Es ist allerdings zu bemerken, dass die Lumineszenz der thermisch gealterten Module ebenso wie die Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks zur Zellmitte hin abnimmt. Die Lumineszenz des B-UV Moduls hingegen nimmt stufenartig zur Zellmitte hin zu, in Korrelation dazu nimmt die Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks zur Zellmitte hin ab.

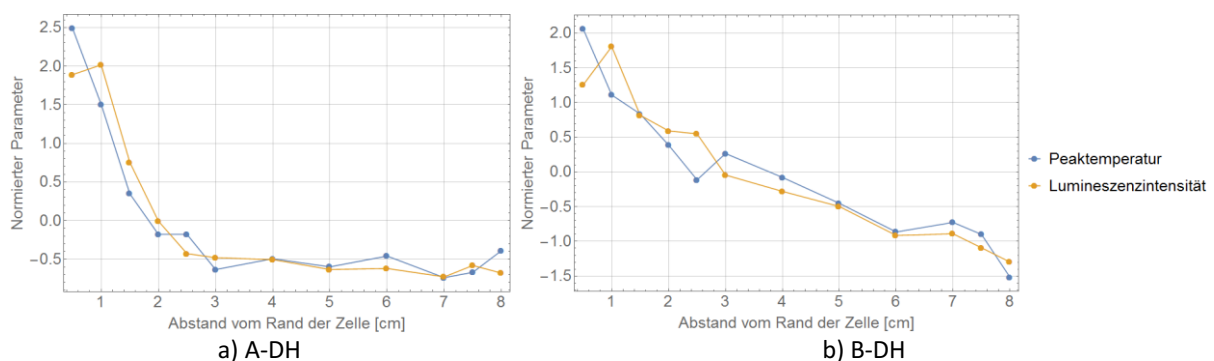


Abbildung 148: Vergleich der Ortsabhängigkeit der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks und der Lumineszenzintensität der DH gealterten Module. Die Parameter wurden jeweils auf den Mittelwert 0 und die Standardabweichung 1 normiert. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten wurden nur zur besseren Sichtbarkeit eingefügt.

Die Peaktemperatur des H-Peaks der ersten Heizphase zeigt bei thermisch gealterten Module ebenfalls eine Korrelation zu den Beobachtungen B1-B3 der Lumineszenz. Die Empfindlichkeit dieses Parameters muss aber aufgrund der größeren Streuung der Werte als geringer eingestuft werden. Das Schmelzverhalten der UV-Proben kann aufgrund der veränderten Form des Schmelzpeaks nicht mit dem der anderen Proben verglichen werden.

Die Enthalpiebestimmung muss insgesamt aufgrund der notwendigen Definition einer Basislinie und der Wahl der Integrationsgrenzen um den Peakbereich als quantitativ weniger belastbar als die Bestimmung der Peaktemperaturen eingestuft werden. Insbesondere ein Vergleich verschiedener Module ist nur mit Vorsicht möglich. Die Belastbarkeit der Absolutwerte der Enthalpie kann aktuell nicht beurteilt werden, da eine Modul-zu-Modul Schwankung aus den Daten nicht abgeschätzt werden kann. Die Peaktemperaturen hingegen hängen wenig von der Wahl der Basislinie ab, so dass sich die folgende Diskussion auf die Veränderungen dieser Parameter konzentriert.

7.3.4.4 Diskussion

Systematische DSC Untersuchungen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen sind in der Literatur rar, da sowohl das Material als auch die Alterungsbedingungen die Form und die Veränderung der DSC-Kurven durch Alterung beeinflussen. Oft wird zudem nur die erste Heizphase diskutiert.

Es wird beobachtet, dass die Peaktemperatur des H-Peaks der ersten Heizphase in EVA mit höherem Vinylacetatgehalt geringer ist [290, 294, 295]. Oreski und Wallner [307] beobachteten die Verschiebung des Schmelzpeaks von 45°C zu höheren Temperaturen (55°C) durch beschleunigte DH-Alterung bei

85°C / 85 % rel. Feuchte. Das untersuchte EVA zeigt allerdings den L-Peak als dominanteren Peak des Schmelzverhaltens, der H-Peak um 60°C tritt nur als Schulter auf und wurde nicht quantifiziert. Die Alterung bei 65°C / 85 % rel. Feuchte führt zu einer deutlichen Veränderung der Form des Schmelzpeaks, es bilden sich ein scharfer Peak um 55°C sowie ein Peak um 80°C. Shi et al. [295] beobachteten eine Verschiebung des L-Peaks zu höherer Temperatur bei DH-Alterung, eine Verschiebung des H-peaks ist minimal und nicht quantifizierbar. Der L-Peak trat erst nach Alterung auf. Agroui und Collins [312] beobachteten an Glas/EVA/TPT-Laminaten nach Freibewitterung eine leichte Verschiebung des L-Peaks sowie eine deutliche Verschiebung des H-Peaks zu höheren Temperaturen. Hidalgo et al. beobachten eine Abnahme der Temperatur des H-Peaks mit zunehmender Laminierdauer an EVA Proben unmittelbar nach der Produktion, was eine Korrelation zum Vernetzungsgrad anzeigt [221]. Eine Veränderung der Peaktemperatur des H-Peaks kann demzufolge prinzipiell durch eine Veränderung des VAc-Gehaltes oder des Vernetzungsgrades verursacht werden. In Kombination mit den Ergebnissen der TGA und ATR Messungen, die keine signifikante Veränderung des VAc-Gehaltes zeigen, liegt es jedoch nahe, die Veränderung der Peaktemperatur des H-Peaks durch Vernetzungseffekte zu erklären. Insbesondere die deutlichen Unterschiede der Peaktemperaturen des Schmelzpeaks der Proben des A-ref Moduls im Vergleich zu den gealterten A-Modulen dürften auf Unterschiede in der Vernetzung zurückzuführen sein, wie im folgenden Abschnitt auch anhand der viscoelastischen Eigenschaften diskutiert wird.

Veränderungen des Kristallisationspeaks der Kühlphase wurden der Literatur bisher nicht im Zusammenhang mit der Alterung von EVA diskutiert. Untersucht man die Literatur gezielt auf einen möglichen Zusammenhang zur Vernetzung sind einige Beobachtungen zu finden, die auf einen Zusammenhang zwischen der Peaktemperatur und der Vernetzung hindeuten: Khonakdar et al. diskutieren, dass die zunehmende Vernetzung von HDPE mit einer Verringerung der Kristallisationstemperatur einhergeht, da durch die stärkere Vernetzung die Kristallinität sowie die Zahl der Kristallkeime abnimmt und sich somit beim Abkühlen die Kristallisation zu niedrigeren Temperaturen verschiebt [313]. Wu et al. beobachten, dass vernetztes LDPE eine geringere Rekristallisationstemperatur als weniger vernetztes und unvernetztes Material zeigt [314]. Hützer et al. beobachten einen Zusammenhang zwischen der Strahlungsdosis und der Kristallisationstemperatur in PE [315]. Schließlich wird neben der Änderung der Temperatur des H-Peaks der ersten Heizphase auch die Änderung der Rekristallisationstemperatur als Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades für EVA-Proben unmittelbar nach der Produktion in Betracht gezogen [221]. Die Veränderungen des Kristallisationspeaks sind daher wahrscheinlich ebenfalls als Hinweis auf Veränderungen der Vernetzung zu werten.

Das von allen anderen Proben abweichende Schmelzverhalten der UV gealterten Proben ist auf morphologische Unterschiede zurückzuführen. In der Literatur finden sich Hinweise auf Veränderungen der Kristallinität von EVA sowohl bei thermischer als auch bei photothermischer Alterung [279, 290, 316, 317]. Die Veränderung der Form des Schmelzpeaks kann allein durch die unterschiedlichen Temperaturen der beschleunigten Alterung erklärt werden. Oreski und Wallner [307] beobachten Unterschiede in der Form des Schmelzpeaks zwischen Proben die bei 85°C und Proben die bei 65°C DH gealtert wurden. Die UV-Alterung des B-UV Moduls bei 60°C erfolgte im Schmelzbereich des EVA, sodass Nachkristallisierungseffekte auftreten können [318–320], die bei thermischer Alterung oberhalb der Schmelztemperatur nicht auftreten. Nach Ehrenstein [254] kommt es durch einen Tempervorgang bei einer mitten im Schmelzbereich liegenden Temperatur dazu, dass kleinere Kristalle aufschmelzen können und so zu perfekteren Kristallen umkristallisieren. Es ist daher naheliegend, das abweichende Schmelzverhalten der UV-Proben durch einen solchen Tempereffekt zu erklären.

7.3.4.5 Zusammenfassung

Die Proben des B-UV Moduls zeigen beim ersten Heizvorgang ein Schmelzverhalten, dass von dem aller anderen Proben qualitativ abweicht und ein Hinweis auf eine veränderte Morphologie ist. Die wahrscheinliche Ursache hierfür ist ein Tempereffekt.

Von den Parametern, die aus den DSC Messungen abgeleitet werden können, zeigt besonders die ortsabhängige Veränderung der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks eine sehr gute Korrelation mit dem Verhalten der Lumineszenzintensität.

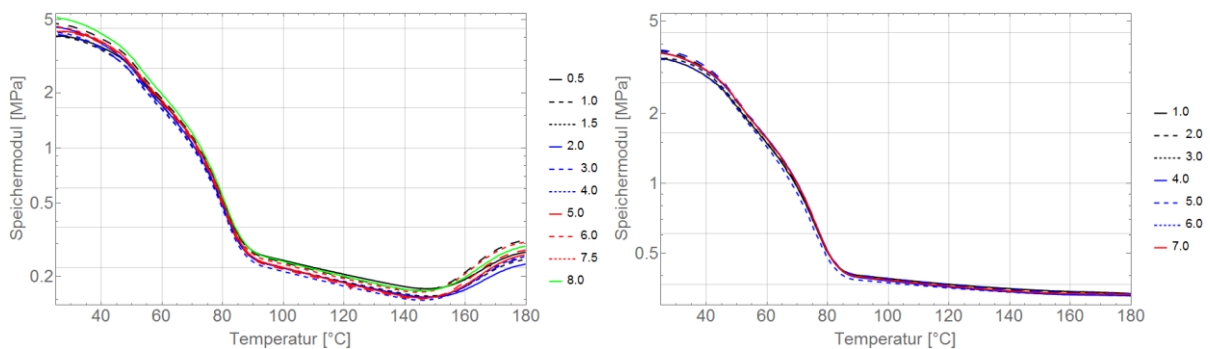
Die ortsabhängige Abnahme der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks der thermisch gealterten A- und B- Module korreliert eindeutig mit der Ortsabhängigkeit der Lumineszenzintensität des jeweiligen Modulsatzes. Während bei den thermisch gealterten Modulen sowohl die Lumineszenzintensität als auch die Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks zur Zellmitte hin abnimmt, zeigt die Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks des B-UV Moduls eine stufenartig Abnahme, die Lumineszenz hingegen eine stufenartige Zunahme vom Randbereich zur Zellmitte. Die Veränderung der Temperatur des Rekristallisationspeaks deutet vermutlich auf Veränderungen in der Vernetzung hin.

Auf die ortsabhängigen Veränderungen wird im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse der DMA im folgenden Unterkapitel erneut eingegangen.

7.3.5 Dynamisch-mechanische Analyse

7.3.5.1 Viscoelastische Eigenschaften der Referenzmodule

In Abbildung 149 ist der Verlauf des Speichermoduls in Abhängigkeit von der Temperatur des A-ref und B-ref Moduls an verschiedenen Positionen dargestellt. In beiden Referenzmodulen wird keine Abhängigkeit der viscoelastischen Eigenschaften von der Position im Modul beobachtet. Die Kurvenverläufe der Referenzmodule unterscheiden sich jedoch qualitativ. Der Speichermodul nimmt zunächst monoton mit zunehmender Temperatur ab, oberhalb von ca. 90°C wird ein Plateau erreicht, in dem mit zunehmender Temperatur der Wert des Speichermoduls nur noch wenig geringer wird. Die A-ref Proben zeigen ab ca. 150°C wieder eine Zunahme des Speichermoduls, wohingegen der Speichermodul der B-ref Proben auch bis 180°C nicht wieder zunimmt. Die beobachtete Zunahme des Speichermoduls ab ca. 150°C ist ein deutliches Zeichen für Nachvernetzung, wie Untersuchungen zur Charakterisierung des Vernetzungsgrades ungealterter EVA Proben mittels DMA zeigen [216, 217].



a) Speichermodul der Proben des A-ref Moduls

b) Speichermodul der Proben des B-ref Moduls

Abbildung 149: Verlauf des Speichermoduls in Abhängigkeit von der Temperatur für a) die A-ref und b) die B-ref Proben. Legenden: Abstand vom Rand der Zelle in cm.

Im Kurvenverlauf zwischen ca. 40°C und 80°C sind Schultern zu beobachten. Deren Lage korreliert mit Extrema der Kurve des Verlustfaktors. Da der Glasübergang von EVA als PV Einbettungsmaterial im Bereich -15°C bis -45°C liegt [321] liegt und damit unterhalb des untersuchten Temperaturbereichs, wird kein Glasübergang beobachtet. Die Abnahme des Speichermoduls bis ca. 90°C ist im Wesentlichen

auf das im vorigen Abschnitt diskutierte Schmelzen zweier kristalliner Phasen zurückzuführen. Die Ergebnisse der DSC korrelieren in dieser Hinsicht mit denen der DMA [322].

7.3.5.2 Ortsaufgelöste Untersuchung der viscoelastischen Eigenschaften der thermisch gealterten Proben

In Abbildung 150 sind die Kurven des Speichermoduls und Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur der A-DH Proben dargestellt. Der Kurvenverlauf ist repräsentativ für die übrigen thermisch gealterten Proben. Das Schmelzverhalten der kristallinen Phasen unterscheidet sich nicht von dem der Referenzmodule, der Speichermodul nimmt monoton mit zunehmender Temperatur ab. Nachvernetzungseffekte sind nicht mehr zu beobachten, was im Einklang mit der Literatur ist: Hirschl et al. beobachten, dass bei nur teilweiser Vernetzung des Ausgangs-EVA nach beschleunigter DH als auch DH+UV Alterung eine Nachvernetzung stattgefunden hat. Fast unabhängig vom Vernetzungsgrad vor der Alterung, wiesen die Proben nach 1000 h Alterung Gelgehalte von 86-90 % auf [323].

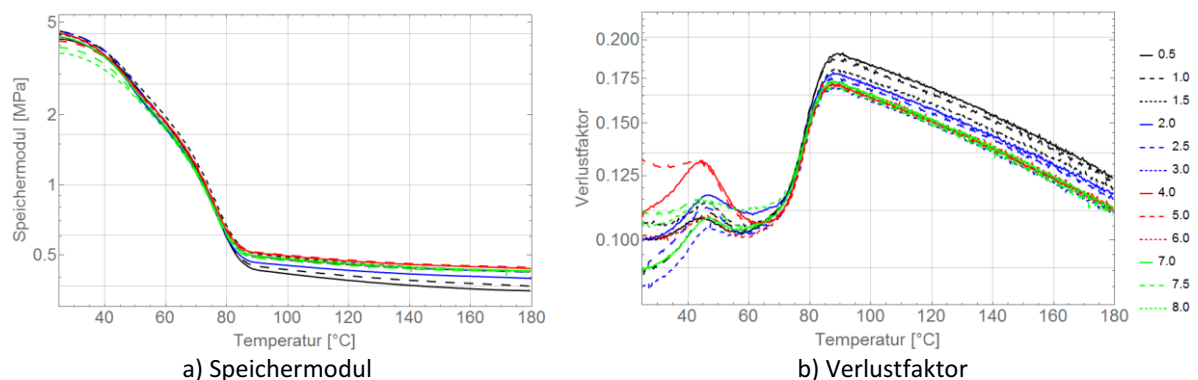


Abbildung 150: DMA-Temperaturkurven der EVA Proben des A-DH Moduls, entnommen vom Rand zur Mitte. Legende: Abstand vom Rand der Zelle in cm. Nachdruck von [253] mit Genehmigung.

Im Temperaturbereich bis ca. 90°C sind keine systematischen Änderungen des Speichermoduls oder Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Position im Modul beobachtbar. In diesem Temperaturbereich ist das viscoelastische Verhalten durch die kristalline Phase dominiert. In der Schmelze, oberhalb von ca. 90°C, kommt es jedoch zu einer stetigen Zunahme des Speichermoduls vom Rand zu Zellmitte sowie einer Abnahme des Verlustfaktors. Für die weitere Datenauswertung wird der Mittelwert zwischen 95°C und 100°C berechnet und mit G_{100} für den Speichermodul und δ_{100} für den Verlustfaktor bezeichnet.

7.3.5.3 Diskussion der Änderung von Speichermodul und Verlustfaktor in der Schmelze

Allgemein kann die Änderung des Speichermoduls in der Schmelze mit einer Veränderung der Vernetzung oder der Verschlaufung zusammenhängen [261, 324, 325]. Der Einfluss dieser Faktoren kann mit der angewendeten Methode der DMA nicht unterschieden werden. In der Literatur findet sich jedoch eine Vielzahl von Hinweisen, die darauf hindeuten, die Vernetzung als eine wesentliche Ursache zu betrachten.

Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades von EVA-Einbettungsmaterialien während oder unmittelbar nach der Produktion finden sich in der Literatur übereinstimmend sowohl experimentelle Ergebnisse als auch theoretische Überlegungen, die zeigen, dass der Speichermodul in der Schmelze Aufschluss über den Vernetzungsgrad gibt [216, 217, 222, 321, 326]. Eine derartige Methode wurde in Abschnitt 5.2.3 beschrieben. DMA-Untersuchungen an EVA-Folien, die mit verschiedenen Laminierdauern unterschiedlich vernetzt wurden, zeigen, dass der Speichermodul in der Schmelze eine Korrelation zur Laminierdauer aufweist [216]. Die Auswertung des Speichermoduls bei 100°C wurde daher von Wallner et al. zur Bestimmung des Vernetzungsgrades vorgeschlagen [217]. In der Folge wurde von Mickiewicz et al. die Korrelation des Speichermoduls bei 100°C zum Gelgehalt von EVA-Folien gezeigt [326]. In Industriefachzeitschriften findet sich bei Hidalgo et al. die Aussage, dass der Speichermodul

bei 100°C „...sofern genau bekannt, direkt mit der Vernetzungsdichte in Beziehung gesetzt werden kann“ (“...when accurately known, can be directly related to a cross-linking density”) [222]. Die Auswertung des Verlustfaktors wird von Hidalgo et al. als weniger anfällig für experimentelle Fehler angesehen [221, 222] und sollte eine höhere Genauigkeit hinsichtlich der Korrelation zum Vernetzungsgrad aufweisen.

7.3.5.4 Korrelation zur Lumineszenz

Um die Ortsabhängigkeit der Messdaten zu beschreiben, wird an dieser Stelle die Funktion für das Tiefenprofil der Sauerstoffumwandlung in dicken Polymerproben eingeführt. Eine Motivation hierfür wurde im Abschnitt 7.2.7 gegeben, in der folgenden Diskussion wird eine Begründung geliefert. In einer ersten Näherung wird ein linearer Zusammenhang zwischen den Parametern der Messungen und der lokalen Sauerstoffumwandlung (Formel 7-5) im Modul angenommen. Mit einem Offsetparameter a , sowie einem Proportionalitätsfaktor b ergibt sich die Fitfunktion

$$Y(a, b, \beta) = a + b \cdot Q_{rel}(\beta) \quad \text{Formel 7-7}$$

für die Messdaten. Durch fitten von Y an die Messdaten werden die Parameter a , b und β bestimmt. In Abbildung 151 ist der Fit von Y an die Lumineszenzintensitätsprofile der H und DH gealterten Module sowie die Residuen der angepassten Funktion gezeigt. Die Daten gegeben aktuell keinen Anlass, ein komplexeres Modell zur Beschreibung einzuführen. Obwohl die Kurvenform nur durch einen einzigen Parameter bestimmt wird, ist die Funktion Y zur Beschreibung der Ortsabhängigkeit der Lumineszenz gut geeignet.

Die DMA wurde nur an Proben von einem Zellrand zur Mitte durchgeführt. Die Datenpunkte der Parameter G_{100} und δ_{100} wurden daher um die Zellmitte symmetrisch dupliziert und entsprechend Formel 7-7 angepasst, s. Abbildung 152 und Abbildung 153. Der Wert des Verlustmoduls bei 100°C nimmt vom Zellrand zur Zellmitte hin ab, der Wert des Speichermoduls bei 100°C zeigt ein inverses Verhalten – dieser nimmt vom Zellrand zur Zellmitte hin zu. Für den Fit der Werte von G_{100} wurde daher ein negativer b -Parameter gewählt. Auch wenn zu bemerken ist, dass der Parameter a Einfluss auf den Parameter β hat, war es bei einigen Datensätzen notwendig, den Parameter a auf einen festen Wert zu setzen um ein Fitergebnis zu erreichen. Dies ist in der vollständigen Tabelle der Fitparameter im Anhang aufgeführt.

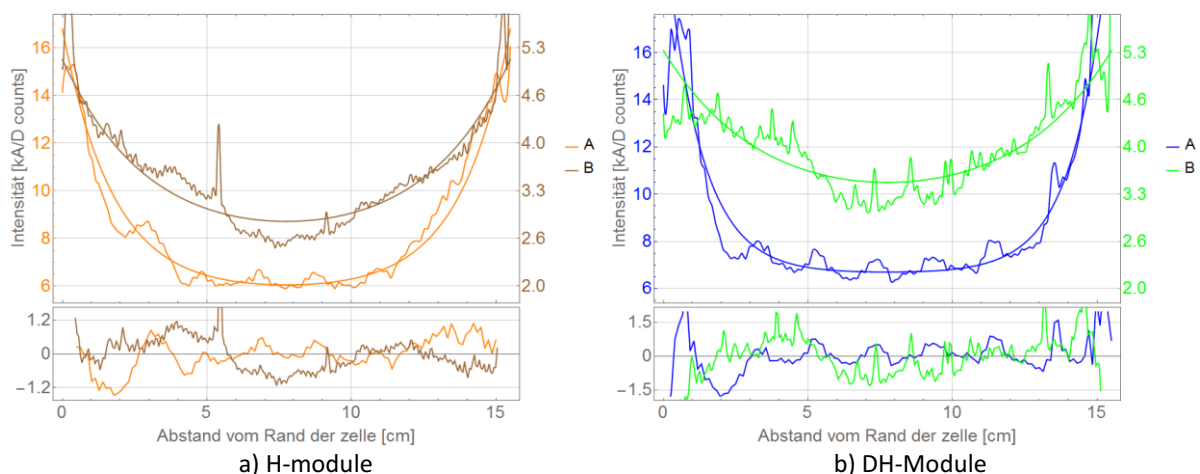


Abbildung 151: Lumineszenzintensität mit Fit nach Formel 7-7 der a) H gealterten Module und b) DH gealterten Module. Untere Diagramme: Residuen. Nachdruck von [253] mit Genehmigung.

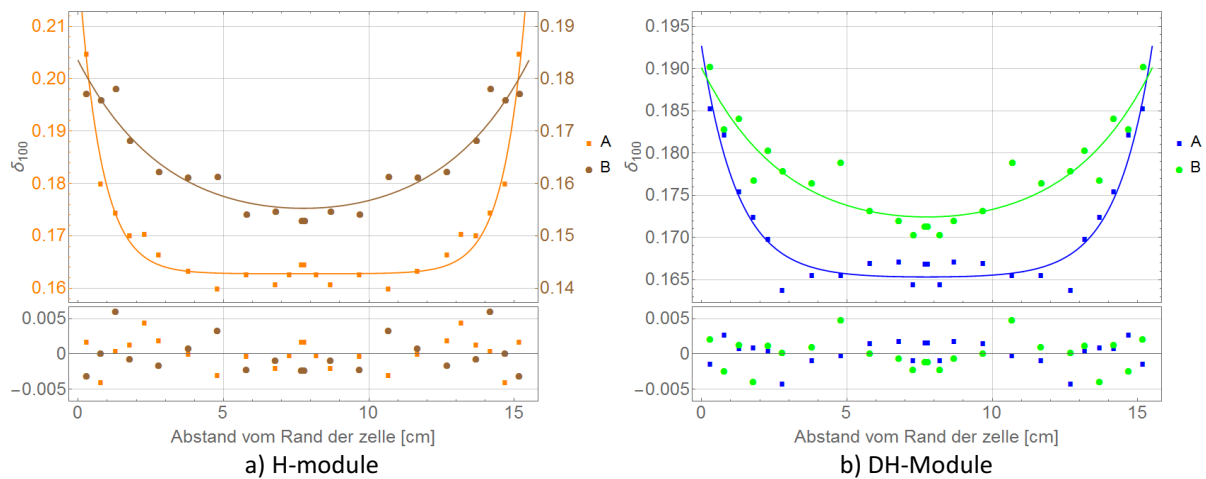


Abbildung 152: δ_{100} mit Fit nach Formel 7-7 der a) H gealterten Module und b) DH gealterten Module. Untere Diagramme: Residuen. Nachdruck von [253] mit Genehmigung.

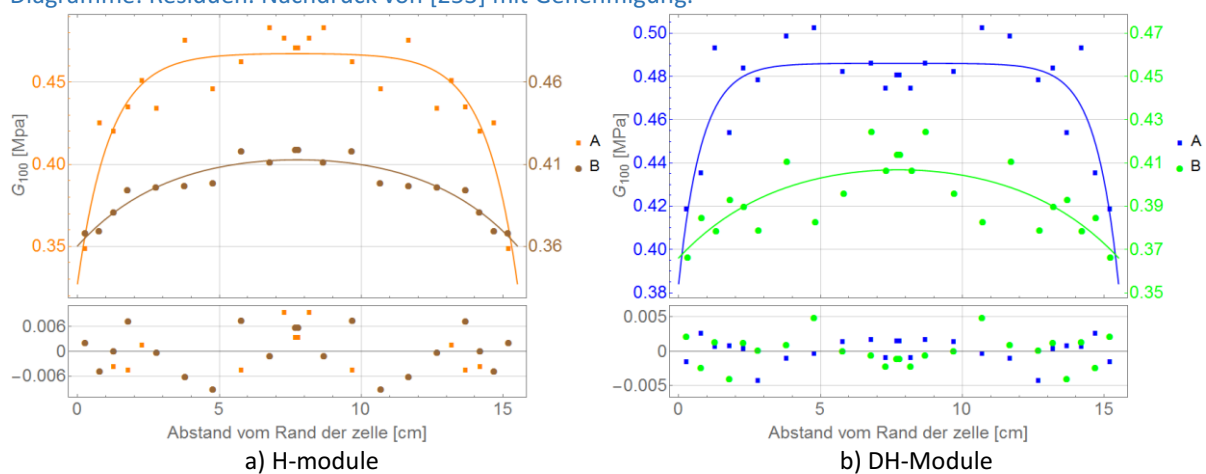


Abbildung 153: G_{100} mit Fit nach Formel 7-7 der a) H gealterten Module und b) DH gealterten Module. Untere Diagramme: Residuen.

Entsprechend den Beobachtungen B-2 und B-3, unterschieden sich die H und DH gealterten A-Module von den B-Modulen in der Ortsabhängigkeit der Lumineszenz. Die H und DH gealterten Module der jeweiligen Sätze unterscheiden sich untereinander nicht deutlich. Für die mittels DMA bestimmten Parameter δ_{100} und G_{100} kann der gleiche Unterschied der Ortsabhängigkeit zwischen den verschiedenen Modulsätzen beobachtet werden.

Tabelle 14: Übersicht über den Fitparameter β , bestimmt aus den Daten der Lumineszenzintensität, dem Verlustfaktor, dem Speichermodul sowie der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks.

β ermittelt aus Modul	Lumineszenz	Verlustfaktor bei 100°C	Speichermodul bei 100°C	Peaktemperatur (Kühlen - DSC)
A-H	0,57	1,28	0,89	1,33
B-H	0,39	0,39	0,35	0,37
A-DH	0,81	0,82	1,24	1,12
B-DH	0,33	0,34	0,27	0,34

Ein Vergleich der Kurvenformen anhand des Fitparameters β für die Lumineszenzintensität, den Verlustfaktor und das Speichermodul verdeutlicht dies. Wie in Tabelle 14 abzulesen, sind die Werte von β für die A-Module größer als für die B-Module, was den Beobachtungen B-2 und B-3 der Lumineszenz entspricht. Die Werte von β sind bei den B-Modulen unabhängig von der Bestimmung aus Lumineszenzintensität, Verlustfaktor und Speichermodul sehr ähnlich. Die Bestimmung des

Parameters β für die Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks folgt demselben Trend (die entsprechende Fitkurven sind in Abbildung 192 im Anhang dargestellt). Die Tatsache, dass die Zahlenwerte der A-Module zwischen den verschiedenen Messverfahren stärker abweichen, könnte zum einem mit dem Moiré-Effekt der A-Module zusammenhängen. Zum anderen sind auch Unterschiede zwischen den aus Verlustfaktor, Speichermodul und Peaktemperatur bestimmten Werten festzustellen. Aus den vorliegenden Messdaten kann noch keine belastbare Fehlerabschätzung der Fitparameter abgeleitet werden. Es ist dennoch unzweifelhaft, dass die Werte der Lumineszenzintensität und der mit DMA sowie DSC ermittelten Parameter gut mit dem jeweiligen Modultyp korrelieren. Überdies ist daher zu folgern, dass die viscoelastischen und kalorimetrischen Eigenschaften mit der Lumineszenz korreliert sind.

7.3.5.5 Viscoelastische Eigenschaften des UV gealterten Moduls

Die Betrachtung des UV gealterten Moduls erfolgt getrennt von den thermisch gealterten Modulen, da nur ein Modul umfassend charakterisiert wurde und daher im wesentlichen qualitative Aspekte diskutiert werden können.

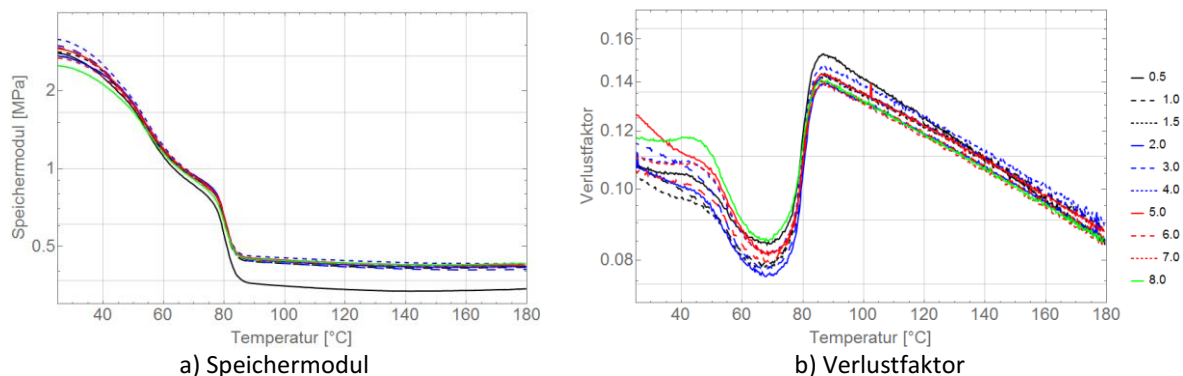


Abbildung 154: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls und des Verlustfaktors des B-UV Moduls. Insert in a) Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls von Proben mit 2 mm Durchmesser. a) Nachdruck von [253] mit Genehmigung.

Die Kurven der Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls sind in Abbildung 154 a) gezeigt. Die Ergebnisse des B-UV Moduls weichen ortsunabhängig in zwei Eigenschaften von den übrigen Proben ab: Zum einen ist die Form der DMA-Kurven leicht verändert (s. Abbildung 155) zum anderen wird nur beim B-UV Modul eine Änderung des Speichermoduls im Bereich der Raumtemperatur gegenüber den anderen Modulen des gleichen Modulsatzes beobachtet (s. Abbildung 156). Die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls der Proben des B-UV Moduls zeigt eine Veränderung des Kurvenverlaufs im Schmelzbereich um 80°C gegenüber den übrigen Proben. Ein deutliches Minimum des Verlustfaktors um 70°C wird beobachtet, das bei den übrigen Proben weniger ausgeprägt ist und bei niedrigerer Temperatur beobachtet wird. Eine ähnlicher Unterschied ist in Messkurven von Wang et al. zu bemerken [90]. Das von den thermisch gealterten Proben verschiedene Schmelzverhalten der UV gealterten Proben ist auf die Unterschiede im Schmelzverhalten zurückzuführen, die im Kapitel 7.3.4 diskutiert wurden. Der Unterschied im Speichermodul bei Raumtemperatur gegenüber den thermisch gealterten Proben ist vermutlich ebenfalls auf die veränderte Morphologie zurückzuführen [327].

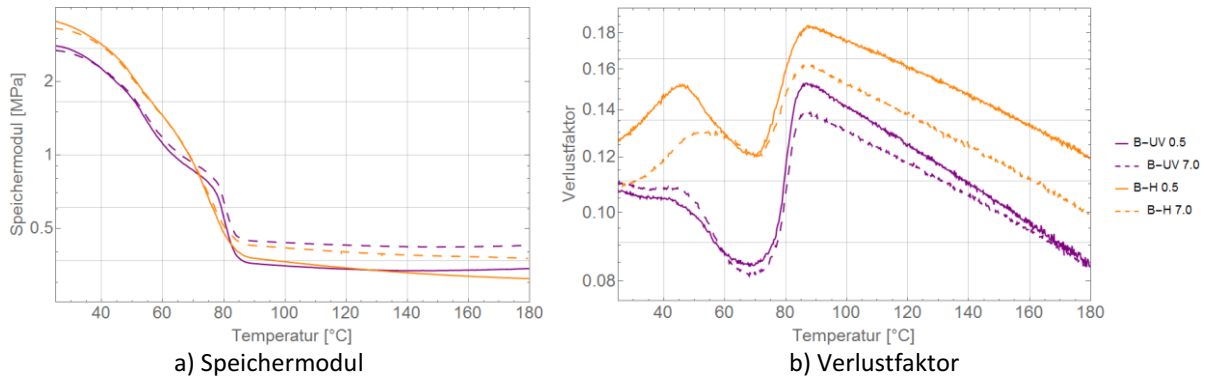


Abbildung 155: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls und des Verlustfaktors des B-UV Moduls im Vergleich zum B-H Modul anhand je einer Probe vom Rand der Zelle und eine Probe aus der Mitte.

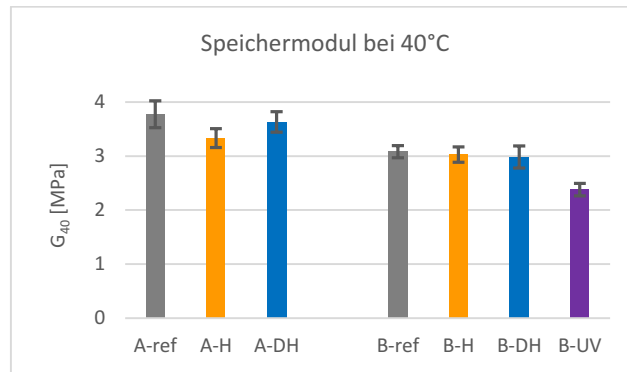


Abbildung 156: Mittelwert des Speichermoduls aller Proben des jeweiligen Moduls bei 40°C.

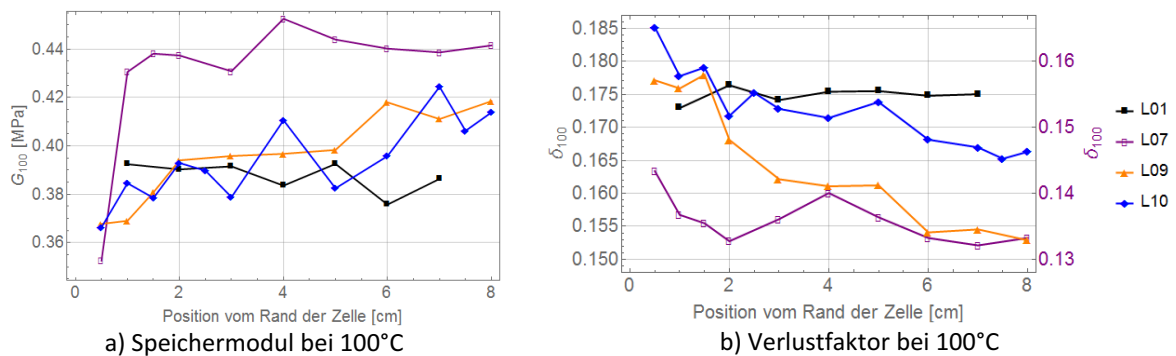


Abbildung 157: Werte von G_{100} und δ_{100} aller Module und Proben.

Wie bei den thermisch gealterten Modulen kann an den Proben des B-UV Moduls eine Korrelation der Ortsabhängigkeit der G_{100} Werte (s. Abbildung 157) zur Lumineszenz beobachtet werden. Die Probe im Randbereich weicht deutlich von den Proben im Plateaubereich ab. Der G_{100} -Wert steigt stufenartig bei einem Abstand von ca. 0,5 cm vom Rand der Zelle zur Zellmitte hin an. Eine stufenartige Abnahme des δ_{100} -Wertes wird korreliert hierzu beobachtet. Da der Randbereich nur etwas 4 mm breit ist, konnte dort nur ein Messwert aufgenommen werden. Es wurden daher zusätzlich Proben mit 2 mm Durchmesser untersucht. Auch wenn von einer größeren Unsicherheit der Messungen an den 2 mm großen Proben auszugehen ist, da diese schwieriger zu handhaben waren, bestätigen diese Messungen, dass der Wert des Speichermoduls bei 100°C etwa in einem Abstand von 0,4 cm vom Rand der Zelle abrupt zunimmt. Der G_{100} Wert der UV gealterten Proben am Rand ist niedriger, im Plateaubereich deutlich größer als bei den thermisch gealterten Proben, die δ_{100} Werte sind insgesamt etwas kleiner als bei den thermisch gealterten Proben.

Das Auftreten eines anomal erscheinenden Peaks von δ_{100} um ca. 4 cm vom Rand der Zelle ist beobachtbar. Auch die Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks (Abschnitt 7.3.4) zeigt ein lokales Maximum bei 5 cm, was auf eine lokale Veränderung der Eigenschaften des Materials hindeutet.

7.3.5.6 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Orts- und Temperaturabhängigkeit von Speichermodul und Verlustfaktor zeigt bei allen Proben nur in der Schmelze systematische Veränderung dieser Werte in Abhängigkeit von der Position der Probe im Modul.

Diese Änderung korreliert eindeutig mit der Ortsabhängigkeit der Lumineszenzintensität des jeweiligen Modulsatzes. Bei den thermisch gealterten Modulen nimmt der Verlustfaktor in Korrelation mit der Lumineszenzintensität zur Zellmitte hin ab und der Speichermodul zu. Bei dem UV gealterten Modul nimmt der Verlustfaktor stufenartig vom Messpunkt am Rand zur Zellmitte hin ab, und der Speichermodul zu - ähnlich wie bei den DSC-Messungen wird eine Korrelation beobachtet, die für das UV gealterte Modul jedoch invertiert ist. Die Veränderung der Werte von Speichermodul und Verlustfaktor in der Schmelze lässt sich durch Veränderungen in der Vernetzung erklären.

Die Proben des B-UV Moduls zeigen eine leicht abweichende Kurvenform der Thermogramme von Speichermodul und Verlustfaktor im Schmelzbereich bis ca. 90°C, sowie einen geringen Wert des Speichermoduls bei Raumtemperatur gegenüber allen andern Proben. Die wahrscheinliche Ursache sind Veränderungen in der Morphologie aufgrund eines Tempereffektes.

7.3.6 Stabilisatorkonzentration

7.3.6.1 Ortsabhängige Stabilisatorkonzentration

In den EVA-Folien beider Modulsätze konnten die Additive Chimassorb 81 und Tinuvin 770 nachgewiesen werden. Chimassorb 81 ist ein UV-Stabilisator aus der Gruppe der Benzophenone und wirkt, indem UV Strahlung absorbiert wird. Die Absorption führt zu einer „keto-enol“ Umlagerung, die absorbierte Energie wird bei der Rück-Umlagerung in Form von Wärme dissipiert [129]. Tinuvin 770 zählt zur Gruppe der „hindered amine light stabilizer“ (HALS). Verschiedene Reaktionen sind in der Literatur für die stabilisierende Wirkung von HALS bekannt [328]. Aufgrund der Vielfältigkeit der Reaktionen ist der Wirkmechanismus komplex. Grundlegend wird der Denisov-Zyklus angeführt, über den Polymerradikale deaktiviert werden [329, 330]. In Kombination beider Additive wird eine synergetische Wirkung beobachtet, d.h. die stabilisierende Wirkung wird durch die Wechselwirkung verbessert [331].

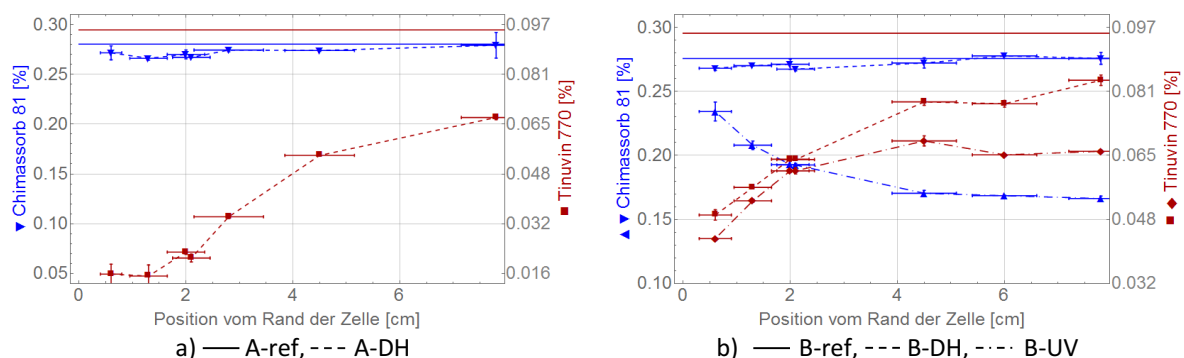


Abbildung 158: Additivkonzentration im EVA in Abhängigkeit von der Position des untersuchten Bereichs. Die horizontalen Linien illustrieren die Werte der Referenzproben. Die vertikalen Fehlerbalken zeigen nur den statistischen Fehler der Doppelbestimmung und nicht den Gesamtfehler des Messverfahrens.

Alle gealterten Proben zeigen eine Abnahme der Konzentration von Tinuvin 770 zum Zellrand hin. Die absolute Konzentration von Tinuvin 770 in den A-DH Proben ist geringer als in den B-DH Proben, obwohl die Referenzproben beider Modulsätze mit 0,95 % Anteil die gleiche Konzentration aufweisen

(Abbildung 158). Die Konzentration von Chimassorb 81 weist mit 0,28 % in beiden Referenzproben ebenfalls gleiche Anteile auf. In den DH gealterten Proben zeigt sich eine minimale Abnahme der Konzentration von Chimassorb 81 zum Rand der Zelle. Die Proben des B-UV Moduls zeigen eine deutliche Abnahme der Konzentration vom Rand zur Mitte der Zelle.

7.3.6.2 Diskussion

Die ortsabhängige Verteilung der Additive kann prinzipiell auf Degradations- oder Migrationseffekte zurückzuführen sein. Die Migration von Additiven zur Polymeroberfläche ist ein Phänomen, dass für verschiedene Additive und Polymere beobachtet wird [332–334]. Die Abnahme der Konzentration von Tinuvin 770 zum Rand der Zelle könnte daher auf derartige Migrationseffekte zurückzuführen sein.

Die Konzentration von Chimassorb 81 nimmt bei den DH gealterten Modulen zum Zellrand hin etwas ab. Die Abnahme zum Zellrand bei thermischer Alterung könnte ebenfalls auf Migrationseffekte zurückzuführen sein. Im Gegensatz dazu ist im UV gealterten Modul eine deutliche Abnahme zur Zellmitte hin zu beobachten. In der Literatur findet sich bei Pern ein ähnliches Ergebnis für den Stabilisator Cyasorb UV 531 in EVA Proben aus einem freibewitterten PV-Modul [136, 139] (Cyasorb UV 531 ist strukturell identisch mit Chimassorb 81). Die Konzentration von Cyasorb UV 531 nimmt ebenfalls vom Rand zur Mitte der Zelle ab. Von Pern werden sowohl Migrations- als auch Degradationseffekte zur Erklärung der Verteilung vorgeschlagen „Its curve [Cyasorb 531, J.S.] ... can be fit nicely with a cubic-spline relationship, implying a diffusion-controlled process might have taken place for the loss of Cyasorb.“ [139]. Der höhere Gelgehalt im Bereich über der Zelle wurde als mögliche treibende Kraft einer Migration zum Rand vorgeschlagen. Pern und Czanderna [210] erwähnen, dass Antioxidantien von Essigsäure deaktiviert werden, für eine beschleunigte Degradation von Chimassorb in Anwesenheit von Essigsäure gibt es in der Literatur allerdings keine Hinweise. Untersuchungen von Clough und Gillen zeigen explizit für die thermische Alterung von PCP, dass die inhomogene Materialalterung nicht durch Migration eines Additives verursacht ist [335]. Vielmehr kann die im B-UV Modul beobachtete Verteilung von Chimassorb 81 in Einklang mit der Beobachtung gebracht werden, dass Benzophenone in PP in Anwesenheit von Luft in geringerem Umfang abgebaut werden als in inerter Atmosphäre [336]. Demzufolge wäre zu erwarten, dass es im Bereich der Zellmitte durch eine geringere Sauerstoffkonzentration zu einem stärkeren Abbau von Chimassorb 81 kommt. Eine Nachdiffusion aus dem Umgebenden Material vom Rand der Zelle könnte die beobachtete höhere Konzentration am Zellrand erklären. Experimentelle Untersuchungen, die eine mögliche Ursache herausarbeiten, konnten auch in neuerer Literatur nicht gefunden werden. Die Tatsache, dass eine starke Änderung der Chimassorb 81 Konzentration nur infolge der UV Alterung beobachtet wird, deutet auf einen durch UV-Strahlung beeinflussten Mechanismus hin.

Ob und inwieweit ein Degradationsprozess stattfindet, oder eine Migration in die Umgebung Hauptursache der gefundenen Additivverteilung ist, wurde nicht untersucht.

Additive wirken sich möglicherweise auf die Entwicklung der Lumineszenz aus, und werden in der Literatur auch als Ursache der Lumineszenz von EVA diskutiert, s. Abschnitt 2.3.4. In einer Untersuchung von Pern und Glick [337] wurden speziell die Auswirkung verschiedener Konzentrationen von Tinuvin 770 und Naugard P auf die Lumineszenz von EVA Proben unter beschleunigter UV-Alterung untersucht. Bei Anregung mit 315 nm trat Lumineszenz im Bereich von 350-550 nm auf, mit einem Maximum um 370 und einer Schulter um 480 nm. Es wurde eine Zunahme dieser Lumineszenz in Korrelation zur Ausgangskonzentration der Additive vor der Alterung beobachtet, es ist allerdings zu bemerken, dass die gewählten Ausgangskonzentrationen von Tinuvin 770 um einen Faktor von ca. 2-10 höher waren als in den hier untersuchten EVA. Die Konzentration von Naugard P war bis zu 5 mal höher als in den damals üblichen Referenzmaterialien (EVA A9918 und 15295) [338]. Dennoch legten diese und andere Untersuchungen, insbesondere [92], den Verdacht nahe, dass Abbauprodukte von Additiven möglicherweise eine Ursache der Lumineszenz sein könnten. Betrachtet man die Abnahme der Tinuvin 770 Konzentration zum Zellrand bei den

gealterten Modulen, ist zu beobachten, dass sowohl das A-DH Modul als auch das B-DH Modul eine kontinuierliche Abnahme zum Zellrand hin aufweisen. Die Abnahme ist zwar im A-DH Modul stärker ausgeprägt, ein qualitativer Unterschied der Profile der Ortsabhängigkeit, der mit den Beobachtungen der Lumineszenz übereinstimmt (B-2 / B-3), kann jedoch nicht festgestellt werden: In Abbildung 159 ist die Differenz zwischen der Tinuvin 770 Konzentration der gealterten Module und der Konzentration in der Referenzprobe ortsabhängig aufgetragen - zusammen mit dem skalierten Profil der Lumineszenzintensität des jeweiligen Moduls. Unter der Annahme, dass die Lumineszenz auf ein Abbauprodukt des Additives zurückzuführen ist, wäre zu erwarten, dass die Lumineszenz eine Korrelation zur abgebauten Menge des Additives aufweist – dies erscheint auf Basis dieser Daten nicht naheliegend.

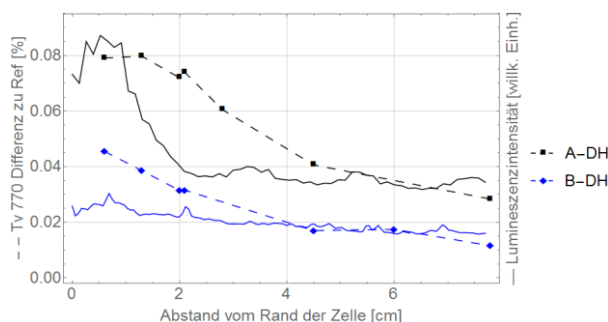


Abbildung 159: Differenz der Tinuvin 770 Konzentration der DH gealterten Proben zur Referenz zusammen mit der Lumineszenzintensität.

Im Rahmen der Bachelorarbeit von N. El-Achkar wurden Untersuchungen an EVA-Testproben mit verschiedenen Additivformulierungen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass für verschiedene Additivzusammensetzungen zwar eine unterschiedliche Entwicklung der Lumineszenz auftrat, ein direkter Einfluss auf das Lumineszenzspektrum wurde jedoch nicht gefunden [163].³⁷ Lediglich Proben die das Additiv Tinuvin 234 enthielten, wiesen eine schwach ausgeprägte Schulter im Bereich um 600-700 nm auf, die bei Proben ohne dieses Additiv weniger deutlich war. Die Beobachtung, dass die EVA-Folie ohne Additive unter thermischer Alterung ebenfalls eine Lumineszenz ausbildet, die sich spektral nicht signifikant von der der stabilisierten Folien unterschied, spricht gegen die Hypothese, Additive als wesentliche Ursache der Lumineszenz anzusehen.³⁸ Diese Ergebnisse sind in Einklang mit Untersuchungen an PE, die ebenfalls mit dem in dieser Arbeit entwickelten Messsystem durchgeführt wurden. Auch bei der Alterung von PE wurden keine Hinweise auf einen bestimmenden Einfluss der Stabilisatorkonzentration auf das Spektrum der Lumineszenz gefunden [340].

Eine Korrelation der Konzentration bestimmter Stabilisatoren und des Onset der Oxidation findet sich in der Literatur für Polyolefine [340–343]. Die graduelle Zunahme von Tinuvin 770 zur Zellmitte in allen gealterten Modulen korreliert qualitativ mit der Zunahme des Oxidationsonset, aufgrund der Streuung der Messwerte des Oxidationsonset und der insgesamt geringen ortsabhängigen Änderung ist eine quantitative Analyse aber nicht möglich.

7.3.6.3 Zusammenfassung

In den EVA-Folien beider Modulsätze konnten die Additive Chimassorb 81 und Tinuvin 770 nachgewiesen werden. Die ortsabhängige Verteilung der Additive korreliert nicht mit der Lumineszenzintensität. Die Annahme, dass die Lumineszenz auf ein Abbauprodukt eines dieser Additives zurückzuführen sein könnte, wird von den Messdaten nicht bestätigt.

³⁷ Ein Einfluss auf die Vergilbung wurde an denselben EVA-Folien am Fraunhofer ISE untersucht, s. [339].

³⁸ Es wurde vom Produzenten der Folien aber darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit besteht, dass aufgrund des Produktionsprozess dennoch Reste phenolischer Additive in der untersuchten Folie enthalten sein könnten.

7.4 Diskussion

7.4.1 Sauerstoffeinfluss auf das Degradationsverhalten von EVA

7.4.1.1 Thermische Alterung

Aus den Ergebnissen der DSC- und der DMA-Messungen lässt sich konsistent schließen, dass die Vernetzung eine wesentliche Eigenschaft ist, die mit der ortsabhängigen Änderung der Messparameter korreliert. Eine Zunahme der Vernetzung bedeutet eine Zunahme des Speichermoduls bei 100°C (G_{100}) sowie eine Abnahme des Verlustfaktors bei 100°C (δ_{100}) und eine Abnahme der Peaktemperatur der Rekrystallisation. Um aufzuzeigen, ob der Sauerstoffeinfluss für die beobachteten Veränderungen der verschiedenen Parameter verantwortlich sein kann, wird die Diskussion daher mit einem Fokus des Sauerstoffeinflusses auf das Vernetzungsverhalten geführt und auf die Frage vereinfacht, ob durch Sauerstoff Kettenspaltung oder Vernetzung begünstigt wird.

Nach Kenntnis des Autors wurde in der Literatur bisher nur im Übersichtsartikel von Celina [270] über Oxidationsprozesse und die Lebensdauer von Polymeren explizit auf die Möglichkeit hingewiesen, dass DLO die Degradation des Einbettungsmaterial eines PV-Moduls zwischen der Zelle und dem Glas bestimmen könnte. Die geringere Vergilbung von EVA im Randbereich der Zellen in Modulen nach langer Freibewitterung wurde zwar mit möglichen, photooxidativen Prozessen in Zusammenhang gebracht [35], ein direkter Nachweis oder eine Konsequenz für die Materialalterung wurde aber nicht in Betracht gezogen. Unter anderem deswegen wird an dieser Stelle auf die Untersuchungen der Arbeit von Celina et al. besonders eingegangen. Darin wurden thermisch gealterte Neopren (Polychloropren - PCP) Proben untersucht. Eine tiefenaufgelöste Messung der viscoelastischen Eigenschaften mittels Indentierung sowie die Bestimmung des Carbonylindex mittels IR-Spektroskopie wurden in [344, 345] vorgenommen. Die gealterten Proben zeigen Tiefenprofile von Speichermodul und Carbonylindex, die sich mit einem Modell DLO beschreiben lassen [346]. Aus den Untersuchungen von Celina lässt sich schließen, dass die ortsabhängigen Profile des Speichermoduls auf die mit zunehmender Probentiefe geringere Sauerstoffverfügbarkeit zurückzuführen sind. Das Profil der gealterten PCP Proben zeigt jedoch eine Zunahme des Speichermoduls zur Oberfläche der Probe. Dieses Verhalten steht somit im Gegensatz zum Verhalten von EVA in den hier untersuchten Modulen, das eine Zunahme des Speichermoduls zur Zellmitte hin aufweist.

Das von Celina et al. untersuchte PCP zeigt eine Zunahme des Speichermoduls und damit der Vernetzung zur Probenoberfläche. Dies ist in Übereinstimmung mit Ha-Anh et al., die aufzeigen, dass für PCP bei thermischer Alterung bei 120°C unter Umgebungssauerstoff Vernetzung gegenüber Kettenspaltung dominiert [347]. Jiang et al. berichten, dass PCP ohne Initiator thermisch vernetzt werden kann, und weisen auf ähnliches Verhalten von Polybutadiene (PBD) hin [348]. Jiang et al. zeigen für PBD, dass thermische Vernetzung durch die Gegenwart von Sauerstoff verstärkt wird [349].

Celina et al. weisen darauf hin, dass für Polyolefine allgemein gilt, dass Kettenspaltung unter Sauerstoffeinfluss auftritt und Vernetzung von sauerstoffarmen (bzw. DLO) Bedingungen begünstigt wird. Gleichzeitig wird aber auch darauf aufmerksam gemacht, dass spezielle Bedingungen oder besondere Materialien Abweichungen von diesem Verhalten aufzeigen können [270]. Bei thermischer Alterung von PE-Folien in Luft bei 80°C berichten Fayolle et al., dass Kettenspaltung gegenüber Vernetzung dominiert [350]. Für EVA wird von Segal et al. gezeigt, dass EVA unter thermo-oxidativer Alterung bei über 130°C Kettenspaltung zeigt [351]. Für die industrielle Verarbeitung ist der Ausschluss von Sauerstoff während des Laminationsprozess notwendig, um den Vernetzungsprozess nicht zu beeinträchtigen [352]. Cérin et al. zeigen mittels TGA, dass vernetztes EVA größere Unterschiede zwischen inerte und oxidativer Degradation zeigt, als unvernetztes [353]. Abweichende Beobachtungen in der Literatur bezüglich des Sauerstoffeinflusses auf das Vernetzungsverhalten betreffen experimentelle Bedingungen, die in diesem Kontext daher nicht als Widerspruch betrachtet

werden. Von Çopuroğlu und Şen wurde infolge thermischer Alterung von EVA eine Zunahme des Gelgehaltes beobachtet [354]. Es wurden allerdings unvernetzte Proben untersucht und der Gelgehalt erreichte auch nach 30 Wochen Alterung mit 50 % nicht die für PV üblichen Werte von ca. 80 %, so dass Unterschiede im Degradationsverhalten des unvernetzten und vernetzten Materials hierfür verantwortlich sein dürften. Rodríguez-Vázquez et al. [152] beobachteten interessanterweise, dass in Luft bei Temperaturen von über 160°C die Viskosität in der Schmelze mit der Zeit zunimmt. Bei 120°C konnte jedoch kein Effekt, bzw. ein gegenteiliger Effekt beobachtet werden, so dass hieraus keine Aussage über das Verhalten bei Temperaturen unter 120°C abgeleitet werden kann.

In Übereinstimmung mit der Literatur wird deshalb gefolgert, dass die Vernetzung von PCP unter Sauerstoffeinfluss zunimmt und somit die von Celina et al. beobachtete Zunahme des Speichermoduls zur Probenoberfläche erklärt. Bei EVA hingegen, ähnlich zu Polyolefinen, erfolgt eine Zunahme der Vernetzung unter Sauerstoffverarmung, also zur Zellmitte hin.

Prinzipiell wären auch entsprechende Profile des Carbonylindex zu erwarten, wie sie für Tiefenprofile infolge der Alterung dicker Proben beobachtet werden [275, 344, 345]. Die ATR-Messungen von EVA zeigen allerdings keine eindeutige Ortsabhängigkeit der Absorption im Bereich der ketonischen Carbonyle. Dies stellt insofern aber keinen Widerspruch dar, da die ATR Spektroskopie für diese Untersuchung vermutlich nicht empfindlich genug ist, um eindeutige Aussagen zu gewinnen. So sind zum einen die beobachteten Veränderungen durch die Alterung der Proben insgesamt gering. Zum anderen ist die Bestimmung Zunahme der der alterungsbedingten Carbonylabsorption aufgrund einer Überlagerung der Absorptionsbande mit der des Carbonyls der Acetatgruppe bei EVA im Gegensatz zu anderen Polymeren weniger genau möglich.

In Anbetracht der eindeutigen Ergebnisse der dynamisch mechanischen und kalorimetrischen Untersuchungen, ist es auch ohne eindeutige Ergebnisse der ATR-Messungen konsequent, die ortsabhängige Veränderung der Vernetzung und der damit zusammenhängenden Parameter (G_{100} , δ_{100} und Peaktemperatur der Rekristallisation) auf den Sauerstoffeinfluss zurückzuführen.

7.4.1.2 UV-Alterung

Literatur, die speziell die Frage der Photoalterung unter Sauerstoffverarmung oder den Sauerstoffeinfluss untersucht, konnte für EVA nicht gefunden werden. Beobachtungen aus der Literatur sprechen jedoch dafür, dass auch unter UV-Alterung Sauerstoff Kettenspaltung begünstigt: Liang et al. beobachten eine geringere Vernetzungsdichte nach Photoalterung unter Luft gegenüber sauerstoffverarmten Bedingungen [208]. Von Pern wurde beobachtet, dass der Gelgehalt einer EVA Probe aus einem freibewitterten Modul im Bereich der Zellmitte größer als am Rand ist [120]. Eine Zunahme des Zugmoduls relativ zur Referenzprobe, bei Temperaturen über 60°C, wurde von King et al. für eine EVA Probe aus einem freibewitterten Modul berichtet [70]. Ein ähnliches Verhalten findet sich bei Strahlungsalterung anderer Polymere [355, 356]. Die Photoalterung eines EVA mit 33 % VAc sollte ein Verhalten zeigen, dass zwischen dem von PE und PVAc liegt, aber nicht eindeutig aus dem Verhalten der Homopolymere abgeleitet werden kann [357]. Jin et al. bemerken, dass ein höherer VAc Anteil am Ende kontinuierlicher Bestrahlung in stärkerer Kettenspaltung resultiert ("results in more serious chain scission at the end of a continuous irradiation") [290]. Während der Photoalterung von PVAc findet sowohl Kettenspaltung als auch Vernetzung statt, in Luft ist das Verhältnis der Raten von Kettenspaltung zu Vernetzung allerdings etwas größer als unter Stickstoffatmosphäre [358]. Das Verhalten von PE und anderen Polyolefinen korreliert eindeutig mit dem hier beobachteten Verhalten. PE ist unter inerten Bedingungen relativ stabil [359–361], bei γ -Bestrahlung wird ein ähnlicher Sauerstoffeinfluss auf das Vernetzungsverhalten beobachtet [362–364].

Ein von Ayutthaya et al. vorgeschlagener Mechanismus der UV-Degradation von EVA führt in Anwesenheit von Sauerstoff sowohl zu Kettenspaltung als auch zu Carbonylbildung [98]. Die auffällig

hohe ATR-Absorption im Bereich der ketonischen Carbonyle im Randbereich des UV-gealterten Moduls kann hiermit in Einklang gebracht werden. Ebenso zeigen die Ergebnisse der DMA und DSC, dass die Vernetzung im Randbereich wesentlich geringer als im Plateaubereich ist. Ob ein Vergleich mit der Referenzprobe quantitativ belastbar ist, konnte hier zwar nicht bewiesen werden, es ist aber zu bemerken, dass die Werte von G_{100} am Rand der gealterten Probe niedriger sind, als die der Referenzprobe, über der Mitte der Zelle aber höher (Abbildung 157).

Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass für UV-Alterung der Einfluss von Sauerstoff auf die Vernetzung gleich dem Verhalten bei thermischer Alterung ist: Die Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt Kettenspaltung, unter Sauerstoffverarmung wird Vernetzung begünstigt.

7.4.2 Mögliche Reaktionskinetik bei thermischer und UV-Alterung

Für die thermisch gealterten Module kann eine Übereinstimmung der ortsabhängigen Profile der Parameter der kalorimetrischen und der viscoelastischen Eigenschaften sowie der Lumineszenz mit den Profilen einer DLO mit einer Reaktionskinetik 1. Ordnung gezeigt werden. Die Ortsabhängigkeit der Parameter des UV gealterten Moduls kann mit dieser Kinetik nicht in Einklang gebracht werden. Eine Bewertung der experimentellen Befunde ist weniger aussagekräftig, da zum einen nur ein Modul UV untersucht werden konnte und zum anderen der lumineszenzarme Randbereich sehr schmal ist. Daher liegt nur ein Messpunkt der kalorimetrischen und der viscoelastischen Eigenschaften im Randbereich und die Kurvenform kann nicht detailliert beurteilt werden.

Nimmt man die Beobachtungen aus Kapitel 4 hinzu, ist anzunehmen, dass UV gealterte Module am Zellrand prinzipiell lumineszenzarme Bereiche aufweisen und dass die Lumineszenz stufenartig zu einem Plateaubereich zunimmt. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich das B-UV Modul in gewisser Weise repräsentativ verhält. Insofern wird an dieser Stelle die Möglichkeit derartige Profile ebenfalls mit einem DLO Modell zu beschreiben, diskutiert.

Es liegt nahe vorzuschlagen, dass bei Photoalterung im Randbereich eine Reaktionskinetik nullter Ordnung auftritt: Diffusionslimitierte Oxidation weist genau dann eine Reaktionskinetik erster Ordnung auf, wenn die Oxidationsrate proportional zur Sauerstoffkonzentration ist. Es wurde jedoch beobachtet, dass die Oxidationsrate ab einer gewissen Sauerstoffkonzentration unabhängig von dieser sein kann [365]. In Abbildung 160 sind Oxidationsprofile mit willkürlich gewählten Parametern dargestellt. Die Herleitung der Oxidationsprofile einer Reaktionskinetik erster Ordnung wurde bereits im Abschnitt 7.2.7 diskutiert. Tritt im Randbereich eine Reaktionskinetik nullter Ordnung auf, kann es zu einer abrupten Änderung der relativen Sauerstoffumwandlung kommen. Die Form des Oxidationsprofils hängt von zwei Parametern ab, die auf eine apparente Reaktionsrate und die kritische Sauerstoffkonzentration, ab der die Oxidationsrate unabhängig von der Sauerstoffkonzentration ist, zurückgeführt werden können. Eine detaillierte Ausführung findet sich in [277, 365]. In Kapitel 8 wird die Diskussion noch einmal im Kontext der Ergebnisse der übrigen Kapitel aufgegriffen.

Auch wenn speziell für EVA finden in der Literatur keine Werte für Reaktionsraten oder eine kritische Sauerstoffkonzentration gefunden werden können, ist die Annahme, dass diffusionslimitierte Oxidation auch unter UV-Alterung auftritt plausibel: Nach Cunliffe und Davis ist die charakteristische Oxidationstiefe von Polyolefinen aufgrund der höheren Oxidationsrate unter Photooxidation niedriger als bei Thermooxidation [366]. Bei Strahlungsalterung wird beobachtet, dass der kritische Sauerstoffpartialdruck niedriger als bei thermischer Alterung ist. Insbesondere liegt dieser bei Strahlungsalterung unter dem atmosphärischen Sauerstoffpartialdruck [275, 277, 367]. Nach Colin et al. [275] ist in PE unter thermischer Alterung bei atmosphärischen Bedingungen die Oxidation unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Das Verhalten von PE lässt sich auf die Beobachtungen an EVA übertragen: Demzufolge ist eine kritische Sauerstoffkonzentration bei thermischer Alterung oberhalb

atmosphärischer Bedingungen, die Reaktionsrate ist proportional zur Sauerstoffkonzentration und es liegt eine Kinetik erster Ordnung vor. Durch UV-Alterung sinkt diese kritische Konzentration unterhalb der atmosphärischen Bedingungen.

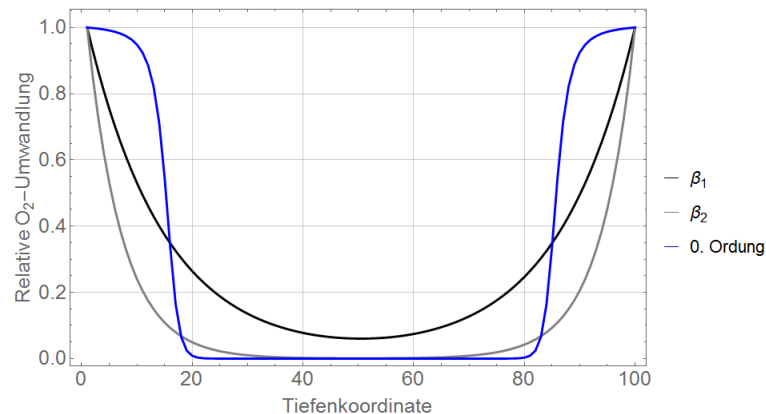


Abbildung 160: Schematische Darstellung der Oxidationsprofile einer dicken Probe bei einer Reaktionskinetik erster Ordnung für zwei verschiedene Werte β ($\beta_1 < \beta_2$), sowie ein Oxidationsprofil mit willkürlich gewählten Parametern, das im Randbereich eine Reaktionskinetik nullter Ordnung aufweist.

Nimmt man an, dass am Rand der Zelle atmosphärische Bedingungen herrschen und dass die Sauerstoffkonzentration zur Zellmitte hin abnimmt, kann ein Übergang zwischen einer Reaktionskinetik erster und nullter Ordnung innerhalb der EVA-Schicht auftreten. Die erhöhte Carbonylabsorption im Randbereich des B-UV Moduls spricht für eine stärkere Oxidation des Materials in diesem Bereich und kann daher als Indiz für eine abrupt größeren Sauerstoffumwandlung im Randbereich betrachtet werden.

7.4.3 Korrelation zur Lumineszenz

In Anbetracht der oben geführten Argumentation kann als sicher angesehen werden, dass der EVA-Degradation eine inhomogene Sauerstoffverteilung zugrunde liegt. Nach thermischer Alterung korreliert das Lumineszenzprofil mit dem Oxidationsprofil. Diese Beobachtung ist grundsätzlich in Einklang mit der Literatur, die eine Verbindung zwischen oxidativer Degradation und Lumineszenz nahelegt [148, 150, 151, 340, 368–371]. Hervorzuheben sind die Untersuchungen von Rodríguez-Vázquez et al. [152], die in Abschnitt 2.3.4 bereits diskutiert wurden. Die qualitative Zunahme von Lumineszenz und Carbonylindex kann als Indikator für die Entstehung der Lumineszenz durch oxidative Degradation angesehen werden. Die Tatsache, dass der Carbonylindex im Lauf der Alterung deutlich später als die Lumineszenz anwächst, ist zugleich eine mögliche Erklärung dafür, dass in den hier untersuchten Modulen keine derartige Verteilung von Carbonylen mittels ATR nachgewiesen konnte.

Unter dem Einfluss von UV-Strahlung ist zum einen das Degradationsverhalten komplexer und zum anderen ändert sich das Verhalten der Lumineszenz: Die Lumineszenz nimmt infolge der UV-Alterung stark zu. In einem Bereich am Zellrand kommt es zu einer Reduktion der lumineszierenden Spezies, vermutlich in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Aufgrund der veränderten Spektren im Plateaubereich ist weiterhin anzunehmen, dass unterschiedliche Prozesse als Ursache der Lumineszenz in Betracht gezogen werden müssen.

Im Allgemeinen wird das Auftreten eines transparenten Randbereichs auf den Zellen vergilbter Module auf photooxidatives Ausbleichen zurückgeführt. In Kombination mit den hier erzielten Ergebnissen der Materialcharakterisierung ist es naheliegend anzunehmen, dass dieser Prozess im Randbereich einer Reaktionskinetik nullter Ordnung folgt und unterhalb einer kritischen Sauerstoffkonzentration zu einer Reaktionskinetik erster Ordnung übergeht. Wie in Abbildung 160 gezeigt, können Oxidationsprofile mit

einem Übergang der Kinetik von nullter zu erster Ordnung prinzipiell ein stufenartiges Verhalten erklären, wie es mehrfach für die Lumineszenzintensität beobachtet wurde.

Als Erklärung der Carbonylabsorption am Rand des B-UV Moduls kommt die Bildung nicht-lumineszierender Carbonyle in Frage, deren Auftreten mit dem Ausbleichen der Lumineszenz korreliert. Bereits Charlesby und Partridge berichten, dass Carbonyle bestimmter Struktur, z.B. isolierte Carbonyle an der Hauptkette, nicht lumineszieren [148]. Nach Pern und Glick [137] wird die Konjugationslänge von Polyenen durch Oxidation unter UV- bzw. Lichteinfluss, ähnlich wie in PVC [145], reduziert. Nach McKellar, Allen und Edge können α,β -konjugierte Carbonyle photoinduziert zu β,γ -konjugierten Carbonylen werden, die schließlich nicht-lumineszierende Spezies bilden [129, 372].

Die intensive Lumineszenz im Plateaubereich weist deutliche Unterschiede der Lumineszenzspektren zu den thermisch gealterten Modulen auf. Eine Verschiebung der Lumineszenzemission zu längeren Wellenlängen "suggestive of strongly conjugated species" [152] wurde von Rodríguez-Vázquez et al. bei thermischer Alterung von EVA und PVAc unter inerten Bedingungen beobachtet, sowie von Owen an PVC [143]. Torikai bemerkt die bevorzugte Bildung von Polyenen bei γ -Bestrahlung von LDPE im Vakuum [373]. Rabek formuliert etwas vage „Ultraviolet irradiation of polyolefins in vacuum causes increased absorption, fluorescence and phosphorescence..." [121]. Unter der Annahme, dass die Sauerstoffverfügbarkeit im mittleren Bereich über der Zelle geringer ist als am Rand, erscheint es denkbar, dass die gegenüber thermischer Alterung intensivere Lumineszenz möglicherweise mit der Bildung längerer Polyene zusammenhängt.

7.5 Zusammenfassung

Die Lumineszenzmuster der gealterten Minimodule entsprechen denen, die in Kapitel 4 für kommerzielle Module beschrieben wurden. Die Muster der Gesamtintensität zeigen bei thermisch gealterten Module eine Abnahme vom Zellrand zur Zellmitte, das UV gealterte Modul zeigt einen lumineszenzarmen Randbereich sowie ein Plateau hoher Lumineszenz über der Zellmitte. Eine spektrale Veränderung der Lumineszenz des UV gealterten Moduls sowie eine gegenüber den thermisch gealterten Modulen rotverschobene Emission wird beobachtet.

Thermogravimetrische Messungen der EVA Proben nach 2600 h DH sowie 180 kWh UV zeigen für kein gealtertes Modul eine systematische Ortsabhängigkeit der Thermogramme oder Unterschiede zur ungealterten Referenz.

Die ATR-Absorption in der Carbonylregion zeigt bei einigen thermisch gealterten Modulen die Tendenz einer Abnahme vom Zellrand zur Mitte. Eine quantitative Korrelation zur Lumineszenz kann auf Basis der Daten nicht beurteilt werden, da die Genauigkeit des Messverfahrens hierfür nicht ausreicht. Im lumineszenzarmen Randbereich des UV gealterten Moduls ist die Absorption von Carbonylen deutlich höher als im Plateaubereich.

Die viscoelastischen und kalorimetrischen Daten deuten auf morphologische Veränderungen der EVA-Proben des UV gealterten Moduls hin, was vermutlich auf einen Tempereffekt durch die für die UV-Alterung gewählte Temperatur zurückzuführen ist.

Die ortsabhängige Veränderung des Speichermoduls und Verlustfaktors in der Schmelze sowie der Rekristallisationstemperatur lässt sich durch ein Modell DLO des Einbettungsmaterials im Bereich zwischen Zelle und Glas erklären. Bei thermischer Alterung nimmt die Lumineszenz mit zunehmender Sauerstoffverfügbarkeit zu. Unter UV-Alterung invertiert sich dieser Zusammenhang. Die viscoelastischen und kalorimetrischen Parameter der thermisch gealterten Module korrelieren quantitativ mit der Lumineszenzintensität. Für das UV gealterte Modul ist zu bemerken, dass die Lumineszenzintensität eine gegenüber thermischer Alterung inverse Korrelation zu den viscoelastischen und kalorimetrischen Materialparametern aufweist. Dennoch wird ebenfalls eine gute qualitative Übereinstimmung der Profile beobachtet, für eine quantitative Bestätigung ist die Dichte der Messpunkte im Randbereich aufgrund der Probengröße noch zu gering.

Eine Stabilisatoranalyse zeigt, dass in den EVA-Folien beider Modulsätze Chimassorb 81 und Tinuvin 770 enthalten ist. Die Ortsabhängigkeit der Stabilisatorkonzentration kann nicht in einfacher Weise mit der Lumineszenz korreliert werden. Ein möglicher, direkter Einfluss von diesen Additiven auf die Lumineszenz, z.B. durch lumineszierende Abbauprodukte, wird durch die Messdaten nicht nahegelegt.

Sowohl die ortsabhängige Veränderung des Speichermoduls bzw. des Verlustfaktors in der Schmelze sowie der Rekristallisationstemperatur deuten übereinstimmend auf Unterschiede der Vernetzung hin. Sowohl für thermische als auch für UV-Alterung deuten die Ergebnisse darauf hin, dass EVA unter Sauerstoffverarmung mit zunehmender Alterung zusätzlich vernetzt. Die Lumineszenzprofile stimmen gut mit den Profilen dieser Materialeigenschaften überein, so dass naheliegend ist anzunehmen, dass eine DLO Kinetik maßgeblich für die Entwicklung der Lumineszenzmuster ist.

8 Zusammenfassende Bewertung und Ausblick

Konsistenz des DLO-Modells für die Alterung des Einbettungsmaterials in PV-Modulen

Es werden zwei grundlegend verschiedene Lumineszenzmuster in gealterten PV-Modulen beobachtet: Module, die nur-thermisch beschleunigt gealtert wurden, zeigen ein Lumineszenzprofil, dessen Intensität vom Rand der Zelle zur Mitte hin abnimmt. Module, die unter Einfluss von UV-Strahlung beschleunigt gealtert oder freibewittert wurden, zeigen einen lumineszenzarmen Randbereich und eine abrupte Zunahme der Lumineszenzintensität zu einem plateauartigen Bereich über der Zellmitte.

Die diffusionslimitierte Oxidation (DLO) wird als wahrscheinliches Modell der Degradationskinetik für die Alterung des EVA-Einbettungsmaterials in PV-Modulen vorgeschlagen. In Kapitel 7 wird gezeigt, dass die Ortsabhängigkeit von viscoelastischen und kalorimetrischen Parametern mit einem DLO Modell beschreibbar ist. Für beide Eigenschaften wird diskutiert, dass die Veränderung der Parameter durch eine Änderung der Vernetzung verursacht ist. Einer Betrachtung der Literatur hinsichtlich des Einflusses von Sauerstoff auf das Vernetzungsverhalten ist es möglich, dass die beobachteten Veränderungen der Vernetzung durch den Einfluss von Sauerstoff auf die Alterung entstehen. Es wird daher auch zur Erklärung der ortsabhängigen Profile UV gealterter Module ein derartiges Modell vorgeschlagen, das mit den viscoelastischen und kalorimetrischen Ergebnissen übereinstimmt und andeutungsweise auch mittels ATR beobachtbar ist.

Eine Übertragung der durch DLO verursachten Degradationsmuster auf die Lumineszenz erfordert es anzunehmen, dass mindestens drei Prozesse stattfinden: (P-1) Zunahme der Lumineszenz durch nur-thermische Alterung, (P-2) Reduzierung der Lumineszenz durch Photoalterung und (P-3) Zunahme der Lumineszenz durch Photoalterung. Eine sehr ähnliche „Mindest-Beschreibung“ der Prozesse, die an der Vergilbung beteiligt sein müssten, wurde interessanterweise bereits 1985 von Gonzalez et al. [183] beschrieben: „The EVA test data indicate that competing reactions occur simultaneously, one causing increase of yellowing from thermal exposure only, one causing an increase of yellowing from UV exposure, and one bleaching out the yellowing.“ [183].

Aus den Ergebnissen in Kapitel 7 lässt sich schließen, dass P-1 durch zunehmende Sauerstoffkonzentration beschleunigt wird. Aufgrund der Beobachtungen in Kapitel 4 und 5.1 lässt sich schließen, dass P-2 sowohl die Lumineszenz reduziert, die aufgrund von P-1 als auch die, die aufgrund von P-3 entstanden ist. Ob P-2 dominiert, hängt von der Sauerstoffverfügbarkeit und der UV-Intensität ab. Die Abhängigkeiten von P-3 sind nicht eindeutig beurteilbar, es könnte z.B. eine Sauerstoffabhängigkeit geben, die von P-2 überdeckt wird. Es ist wahrscheinlich, dass P-3 zu anderen Lumineszenzspektren führt, als P-1. Alle Prozesse sind zudem temperaturabhängig.

Eine vorsichtige Interpretation der in Kapitel 6 beobachteten Effekte kann mit diesen Überlegungen in Einklang gebracht werden. Mit zunehmender Sauerstoffverfügbarkeit nimmt die Breite des Randbereiches intensiver Lumineszenz in Bereichen ohne UV Einfluss zu. Dies ist konsistent mit dem obigen Schluss, dass P-1 durch den Sauerstoffeinfluss beschleunigt wird. Die Beobachtung, dass dies auch in den Bereichen mit UV Einfluss stattfindet, ist genau dann konsistent, wenn, wie in Kapitel 6 vermutet, die UV Intensität nicht ausreicht – so dass keine photooxidative Reduzierung der Lumineszenz dominiert. Die Beobachtung, dass ab etwa 2000 h Alterung andeutungsweise ein Bereich niedrigerer Lumineszenz an der Probe P3 im Bereich unter reiner Sauerstoffexposition auftritt, deutet an, dass auch eine gewisse Sauerstoffkonzentration erreicht werden muss, damit die photooxidative Reduzierung der Lumineszenz dominiert. Auf Basis beider Beobachtungen ist daher zu vermuten, dass P-2 sowohl abhängig von der UV-Intensität als auch der Sauerstoffkonzentration ist.

Es wurde beobachtet, dass unter UV Einfluss in der MFAK in einem gewissen Abstand vom Rand der Zelle eine abrupte Änderung der Spektralverteilung auftritt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass entweder ein weiterer Prozess eine Rolle spielt, der zwar das Muster einer DLO-Kinetik aufweist, aber nicht von einer photooxidativen Reduzierung der Lumineszenz begleitet ist oder, dass P-2 bei geringer UV-Intensität eine Auswirkung auf die Lumineszenzspektren hat. Weitere Andeutungen hierfür bestehen in der Tatsache, dass bei einigen UV gealterten Modulen zusätzlich zu einem lumineszenzarmen Randbereich auch Unterschiede in den Lumineszenzprofilen bei verschiedenen Wellenlängen beobachtet werden.

Bemerkungen zu möglichen Einflussfaktoren auf die Lumineszenzverteilung

Auf Basis der bekannten Einflussfaktoren auf die Degradation von EVA ist es grundsätzlich naheliegend, außer Sauerstoff auch Feuchte, Essigsäure, Additive und die Wechselwirkung mit Substanzen aus dem Glas oder der Zelle als Einflussfaktoren auf die Lumineszenzmuster in Betracht zu ziehen. So wird die Anwesenheit oder der Abbau von Additiven in der Literatur oft in Zusammenhang mit der Entwicklung der Lumineszenz gebracht, s. auch die Diskussion in Abschnitt 2.3.4. Auch finden sich Hinweise auf eine Wechselwirkung mit Substanzen aus anderen Komponenten [35]. Weiterhin wird die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass die während der Alterung gebildete Essigsäure aus der EVA Schicht herausdiffundieren kann [126, 374, 375].

Feuchte

In Rahmen dieser Arbeit konnten keine Beobachtungen gemacht werden, die einen Hinweis auf einen direkten Einfluss der Feuchte auf die Lumineszenz geben. Insbesondere die Tatsache, dass alle Beobachtungen an den DH gealterten Modulen in Kapitel 7 ebenfalls an den H gealterten Modulen fast identisch zu finden sind, spricht gegen einen direkten Feuchteinfluss. Dies deckt sich mit den Ergebnissen in Kapitel 6: Keines der in der MFAK gealterten Module zeigt Hinweise auf einen direkten Einfluss der Feuchte auf die Lumineszenz. Die H gealterten Module in Kapitel 4 zeigen zwar eine schwächer ausgeprägte Lumineszenzabnahme zur Zellmitte als die DH gealterten Module – allerdings ist die Dauer der beschleunigten Alterung dieser Module auch die kürzeste. Ein direkter Einfluss der Feuchte auf die Lumineszenz kann daher wahrscheinlich ausgeschlossen werden.

Essigsäure

Pern beobachtete, dass bei thermischer Alterung von EVA die Anwesenheit von Essigsäure die Vergilbung beschleunigt [210]. Es ist zwar naheliegend anzunehmen, dass Essigsäure demzufolge auch die Entwicklung der Lumineszenz begünstigt, eine schlüssige Argumentation, dass Essigsäure eine wesentliche Ursache für die beobachteten Lumineszenzprofile ist, kann jedoch nicht aufgebaut werden.

In der Literatur wird oft argumentiert, dass permeable Rückseitenfolien vorteilhaft sind, weil Degradationsprodukte wie Essigsäure dann aus dem Modul heraus diffundieren können [126, 209]. Es erscheint jedoch dann als Widerspruch, dass die Lumineszenz am Rand der Zellen thermisch gealterter Module höher als in der Mitte ist, da die Essigsäure am Rand eine wesentlich geringere Diffusionsstrecke aus dem Modul heraus zu überwinden hätte. Es wird zwar angedeutet, dass Wasser möglicherweise einen beschleunigenden Effekt auf die Bildung von Essigsäure hat [375, 376], so dass argumentiert werden könnte, dass eine bevorzugte Bildung von Essigsäure am Rand durch den Feuchte stattfindet, direkte Hinweise hierauf finden sich in der Literatur jedoch nicht. Wie für den Feuchteinfluss bereits ausgeführt, widerspricht auch hier die Ähnlichkeit der an H und DH gealterten Modulen beobachteten Effekte in Kapitel 7 dieser Annahme. Die Lumineszenzmuster nach UV-Alterung zeigen einen lumineszenzarmen Randbereich, für den aktuell zwar nicht mit Sicherheit

ausgeschlossen werden kann, dass die Diffusion von Essigsäure möglicherweise eine Rolle spielt. Es ist aber insgesamt die Frage zu stellen, ob überhaupt eine relevante Menge an Essigsäure entsteht, um einen Einfluss auf die Lumineszenzmuster zu haben, s. auch Abschnitt 7.3.2. Selbst nach langer Alterung sind nur geringste Mengen nachweisbar, wohingegen Lumineszenzmuster bereits sehr früh beobachtet werden können. Eine Abschätzung der Relevanz dieses Einflusses auf Basis der Literatur ist jedoch nicht möglich.

Da sich die Alterungserscheinungen der Materialeigenschaften, wie bereits ausgeführt, auf Sauerstoff allein zurückführen lassen, erscheint ein dominanter Einfluss auf die Lumineszenzmuster durch die Bildung von Essigsäure unwahrscheinlich.

Additive

In der Literatur gibt es zwar eindeutige Hinweise, dass die Anwesenheit von Additiven die Entwicklung der Lumineszenz von EVA beeinflusst [137, 140]. Eine direkte Ursache, wie eine Lumineszenz des Additives oder eines Abbauproduktes wurde jedoch bisher nicht nachgewiesen.

Zahlreiche Untersuchungen zum Einfluss der Additive auf die Vergilbung von EVA finden sich in der Literatur. Diese zeigen, dass der Einfluss der Additive auf die Entwicklung der Vergilbung sehr komplex ist, da insbesondere auch die Wechselwirkung von Additiven großen Einfluss hat. Üblicherweise findet sich kein einzelnes Additiv, das selbst oder dessen Abbauprodukt für die Vergilbung eindeutig verantwortlich gemacht werden könnte. Auch in aktuellster Literatur, wird ein direkter Zusammenhang nur als Vermutung geäußert „... benzoic acid and a phenol product are probably generated by the photo-degradation reaction of [Benzophenone, J.S.] UVAbs. Hence, it is conceivable that yellowing is caused by the phenol products due to their slight natural yellow color.“ [331]. Gleichmaßen konnte bisher nicht gezeigt werden, dass die Lumineszenz im Sinne einer molekularen Ursache auf einen Stabilisator oder ein konkretes Abbauprodukt zurückzuführen ist.

Die in Kapitel 7 beobachtete Verteilung der Additive, Tinuvin 770 und Chimassorb 81, kann nicht mit den Profilen der Lumineszenz in Einklang gebracht werden, so dass die gefundenen Additive als Ursache der inhomogenen Verteilung wahrscheinlich ausscheiden. Es kann zwar vermutet werden, dass es zu einem Einfluss von Chimassorb 81 auf P-3 kommt, jedoch konnten keine konkreten Hinweise darauf gefunden werden. Auf Basis der Literatur ist die Möglichkeit eines derartigen Zusammenhangs aktuell nicht beurteilbar.

Gegen die Bildung eines konkreten lumineszierenden Abbauproduktes spricht auch, dass aufgrund verschiedener experimenteller Ergebnisse überhaupt in Frage zu stellen ist, dass die alterungsbedingte Lumineszenz eine spezifisch molekulare Ursache hat. Zum einen weisen auch andere gealterte Polymere eine ähnliche Lumineszenz im Spektralbereich um 450 nm, z.B. [340]. Zum anderen zeigen Anregungs- Emissionsspektren von PA und PPS, die im Projekt *Solar Collectors made Of Polymers* (SCOOP) in der Arbeitsgruppe aufgenommen wurden, eine Wellenlängenabhängigkeit der Emissionsspektren sowie die Abwesenheit der Spiegelsymmetrie zwischen Anregungs- und Emissionsspektrum – beides Hinweise, die einer spezifischen monomolekularen Ursache der alterungsbedingten Lumineszenz widersprechen.³⁹

³⁹ Ergänzend sei darauf hingewiesen, das auch Pern 1993 bereits andeutet, dass die Absorptions- und Emissionseigenschaften der alterungsbedingten EVA-Lumineszenz möglicherweise nicht einfach mit einem monomolekularen Mechanismus erklärt werden können [136]. Eine genauere Untersuchung, ob z.B. bimolekulare Prozesse, wie sie in Polymeren mit intrinsischen Chromophoren auftreten können [377], hier eine Rolle spielen wurde bisher aber nicht durchgeführt. Es könnte auch spekuliert werden, dass die alterungsbedingte Lumineszenz möglicherweise eine allgemeinere Ursache hat. Eine Andeutung

Zwei Fragen sind bezüglich der Rolle der Additive zu unterscheiden: Einerseits erscheint es insgesamt unzweifelhaft, dass Additive die zeitliche Entwicklung der Lumineszenz während der Alterung beeinflussen. Andererseits sind Additive aber vermutlich nicht in grundlegender Weise Ursache der Lumineszenz. Insbesondere kann eine Annahme, dass eine inhomogene Verteilung der Additive oder eine Abbaureaktion von Additiven die Lumineszenzmuster verursacht, nicht von den Messdaten bestätigt werden.

Wechselwirkung mit anderen Komponenten

In einzelnen Fällen gibt es Beobachtungen (auch in nicht veröffentlichten Messungen im Rahmen von Industrieprojekten), die einen lokal begrenzten Einfluss auf die Lumineszenz durch eine Wechselwirkung mit Substanzen aus anderen Komponenten nahelegen. Solche lokalen Veränderungen werden z. B. in der Nähe von Busbars beobachtet, die mit der Migration von Stoffen aus dem Kontaktmaterial zusammenhängen können [35]. In bestimmten Fällen treten Verfärbungseffekte entlang von Rissen in Form von Schneckenspuren durch Wechselwirkungen bestimmter Materialkombinationen auf [378–380]. Derartige Muster können eindeutig von den grundlegenden Verteilungsmustern unterschieden werden und treten unabhängig davon auf.

Für einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Wechselwirkungen von EVA mit anderen Komponenten und den für thermische oder UV-Alterung charakteristischen Lumineszenzmustern gibt es keine Hinweise. Auch in der Literatur finden sich keine Beobachtungen, die einen solchen Zusammenhang nahelegen („Evidence for metal contamination of the encapsulant in the most discolored regions was not found.“[92]). Die Migration von Stoffen aus dem Frontglas, sowie eine Wechselwirkung mit der AR-Schicht, wird insbesondere als Mechanismus der Potential-induzierten Degradation diskutiert (PID) [381]. PID ist eine Fehlerart, die Module betrifft, die unter hoher Spannung betrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wies jedoch kein Modul PID auf, so dass ein solcher Effekt als fundamentale Ursache auszuschließen ist. Es wird zwar berichtet, dass glastypische Elemente im EVA nach DH Alterung gefunden werden [76], eine Migration von Stoffen aus dem Frontglas wäre jedoch homogen zu erwarten und kann daher keine ortsabhängige Verteilung erklären.

Mögliche Nutzung der Lumineszenzintensitätsprofile zur Charakterisierung der Degradation

Die Tatsache, dass den beobachteten Lumineszenzmustern ein DLO Modell zugrunde gelegt werden kann, legt die Möglichkeit nahe, hieraus auch Schlüsse für die Materialalterung zu ziehen. Eine grundlegende Idee besteht darin, aus den ortsabhängigen Profilen Rückschlüsse auf Parameter wie z.B. Reaktionsraten zu ziehen, die für die Beurteilung der Materialalterung geeignet sind.

Präzedenzfälle für ein derartiges Vorgehen sind in der Literatur allerdings sehr rar. Aus der Literatur sind bereits seit längerer Zeit verschiedene Methoden bekannt, mit denen die inhomogene Oxidation in Polymeren untersucht werden kann [276]. Simulationen der Degradationsprofile verschiedener Polymere mit anderweitig bestimmten Parametern zeigen gute Übereinstimmungen und deuten die Möglichkeit an, dass physikalisch relevante Werte für kinetische Parameter aus der Auswertung solcher Profile gewonnen werden können [382–384]. Die Bestimmung von Degradationsparametern allein aus Messungen der Degradationsprofile ist allerdings nicht einfach, in der Regel bedarf es zusätzlicher Annahmen, selbst zur Beschreibung eines homogenen Materials – Colin et al. führen das

findet sich bei Martin et al., die ein Bandmodell der photophysikalischen Prozesse der Photodegradation vorschlagen, das unabhängig von Polymertyp ist [189], wobei sowohl der Grad der Anwendbarkeit („Thus, at this time, the degree to which the band theory model can be applied in describing photodegradation events is uncertain.“ [189]) als auch ein Zusammenhang zur Lumineszenz aktuell ungewiss ist.

Verfahren für PE vor [275]. François-Heude et al. demonstrieren die Nutzung einer solchen Methode, um in PP Werte für eine apparente Sauerstoffpermeabilität zu bestimmen [385].

In der vereinfachten Betrachtung, wie in Kapitel 7 ausgeführt, hat die einer Reaktionskinetik erster Ordnung zugrundeliegende Differentialgleichung im stationären Zustand eine analytische Lösung. Durch Anfitten der Lösungsfunktion lässt sich unter Kenntnis der Diffusionskonstante eine apparente Ratenkonstante erster Ordnung bestimmen. Audouin et al. [277] deuten an, dass für die radiochemische Alterung von PVC [386] unter bestimmten Annahmen ein Zusammenhang zwischen der apparenten Ratenkonstante und der Veränderung der Bruchdehnung hergestellt werden kann.

Die Untersuchung eines Zusammenhangs zwischen einer apparenten Ratenkonstante und der Veränderung der mechanischen Eigenschaften des Einbettungsmaterials stellt einen vielsprechenden Ansatz für die Gebrauchsdaueruntersuchung von PV-Modulen dar. Beispielweise zeigen Hasan und Arif, wie aus mechanischen Eigenschaften des Einbettungsmaterials Aussagen über die Lebensdauer eines PV-Moduls gewonnen werden könnten [100].

Um das Verfahren auch auf freibewitterte Module anwenden zu können, kann vermutlich zunächst die Beschreibung der Alterung unter UV Einfluss auf die Freibewitterung übertragen werden. Die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Sauerstoffkonzentration ist komplexer, als bei nur-thermischer Alterung. Nach [277] kann diese beschrieben werden durch $r(C) = \frac{\alpha C}{1+\beta C}$. Eine analytische Lösung der Differentialgleichung (Formel 7-2) kann jedoch auch für den stationären Fall nicht einfach berechnet werden. Für die Dicke einer oxidierten Schicht (thickness of oxidized layer - TOL) kann jedoch ein analytischer Ausdruck bestimmt werden: Die Dicke dieser Schicht hängt von einer kritischen Sauerstoffkonzentration C_c (oberhalb derer die Oxidation unabhängig von der Konzentration ist), der Sauerstoffkonzentration C_o an der Oberfläche, der Diffusionskonstante D und einer apparenten Ratenkonstante k [277]:

$$TOL \propto \sqrt{2 \left(1 - \frac{C_c}{C_o}\right) \cdot \frac{D}{k}}$$

Die Interpretation der Messungen in Kapitel 7 deutet darauf hin, dass eine abrupte Änderung der Materialeigenschaften aufgrund einer zugrundeliegenden Oxidationskinetik mit der abrupten Zunahme der Lumineszenz korreliert. Es scheint daher naheliegend zu vermuten, dass ein Zusammenhang zwischen der Breite des lumineszenzarmen Randbereiches und der TOL besteht.

In Kapitel 4 wird berichtet, dass die Breite der lumineszenzarmen Randbereiche neben den Klimabedingungen an den Freibewitterungsstandorten auch von der eingesetzten Materialkombination abhängt. Es wird ein ähnliches Verhalten bei Modulen mit ähnlicher Materialkombination beobachtet. Dies wird als Hinweis darauf gewertet, dass die Breite der lumineszenzarmen Randbereiche zur Charakterisierung der Degradation geeignet ist. Die Betrachtung der Abhängigkeit der Breite des lumineszenzarmen Randbereiches von der ATD und der UV Dosis (Kapitel 4, Abbildung 75) legt die Annahme nahe, dass der stationäre Zustand an den Freibewitterungsstandorten frühestens nach 3 Jahren und ab einer UV Dosis von ca. 200 kWh vorliegt.

Es ist mit den vorhandenen Daten daher noch nicht möglich, eine belastbare Aussage über eine funktionale Abhängigkeit der TOL von UV Intensität und Temperatur abzuleiten. Eine Überprüfung der Abhängigkeit der Lumineszenz von den Alterungsparametern wird durch Alterungsexperimente in der Multi-Faktor-Alterung-Kammer unter gezielter Erzeugung geeigneter inhomogener Bedingungen aktuell verfolgt.

Fazit zur Nutzung von 2D-Lumineszenz zur Charakterisierung von EVA in PV-Modulen

Die Frage, ob die 2D-Lumineszenz als Methode zur **Verbesserung von Gebrauchsdauervorhersagen** von PV-Modulen geeignet ist, ist in mehrfacher Hinsicht positiv zu bewerten. Verschiedene Fragestellungen, zusammengefasst in Tabelle 15, können mit dieser Methode untersucht werden. Dementsprechend werden die drei fundamentalen Problemebenen von Gebrauchsdaueruntersuchungen adressiert: Erstens kann das Auftreten bestimmter **Fehlerarten** beobachtet werden, zweitens ist eine **frühzeitige Detektion von Degradationseffekten** möglich und drittens kann ein **Bezug zur Materialalterung** und der Veränderung anderer Materialeigenschaften hergestellt werden.

Tabelle 15: Übersicht über wesentliche Fragestellungen und die jeweils relevantesten Parameter der Lumineszenz, die Informationen zur Beantwortung enthalten.

Fragestellung	Relevanteste Parameter der Lumineszenz
Identifikation der Alterungsparameter (UV, T)	Spektrale Verteilung 2D-Intensitätsmuster
Dauer der beschleunigten Alterung	Gesamtintensität
Dauer der Freibewitterung	Gesamtintensität
Detektion von Rissen in freibewitterten Modulen	Lumineszenzarme Bereiche um diese Risse
Abschätzung des Alters von Rissen	Breite der lumineszenzarmen Bereiche
Untersuchung des Vernetzungsgrades	Lumineszenzintensität Intensitätsänderung durch UV Einwirkung
Homogenität der Materialdegradation	2D-Intensitätsmuster
Lokale Wechselwirkungseffekte (z.B. Korrosion, Diffusion)	Abweichende Muster der Lumineszenz

Gegenüber etablierten Verfahren zur **Detektion von Brüchen in Zellen** (wie EL) ist der Einsatz der Lumineszenz zum einen **technisch einfacher**, da die Module zur Messung nicht kontaktiert werden müssen und zum anderen liefert die Lumineszenz **zusätzliche Information** über das Alter der Brüche.

Zerstörungsfreie Verfahren zur in-situ **Charakterisierung der Vernetzung** des Einbettungsmaterials im oder unmittelbar nach dem Produktionsprozess existieren bislang nicht. Lumineszenzmessungen erscheinen hierfür prinzipiell geeignet, was einen aussichtsreichen Ansatz **zur Kontrolle und Optimierung von Produktionsprozessen** darstellt.

Die umfassende Charakterisierung der **Auswirkungen verschiedener Alterungsbedingungen** auf die Degradation von PV-Modulen stellt einen enormen Aufwand an Prüfkammern und Prüflingen dar. Der Einsatz der **Multi-Faktor-Alterungs-Kammer ist für derartige Untersuchungen von großem Vorteil**. Durch den direkten Vergleich verschiedener Alterungsbedingungen an einem Modul sind zum einen Auswirkungen von Probe-zu-Probe Schwankungen im Vergleich zu Unterschieden der Alterungsbedingungen leichter zu beurteilen, zum anderen wird die Zahl von Prüflingen und Prüfkammern reduziert.

2D-Lumineszenz ist als **Indikator für inhomogene Materialalterung** geeignet. Das Verfahren könnte daher als Voruntersuchung grundsätzliche Bedeutung erlangen: Proben für Materialuntersuchungen mit aufwändigeren Methoden werden in der Regel nur an wenigen Stellen entnommen. Anhand der Lumineszenz können geeignete und vor allem repräsentative Stellen identifiziert werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass die Lumineszenz direkt geeignet ist, die **Untersuchung von kinetischen Alterungsparametern**, z.B. apparenter Reaktionsraten, zu ermöglichen.

Danksagung

Zuallererst möchte ich Frau Prof. Beate Röder meinen Dank aussprechen. Ich danke ihr für ihre stete Unterstützung bei der Umsetzung neuer Ideen, für die Möglichkeiten viele Interessen verfolgen zu dürfen und die Ergebnisse international präsentieren zu können. Ich möchte mich für die vielen konstruktiven Gespräche und den stets guten Rat und in gleicher Weise für die gute Atmosphäre in der dies stattfand, bedanken.

Ich möchte dem Projektleiter des Projektes *Zuverlässigkeit von PV Modulen II*, Dr. Michael Köhl, für seine stete Unterstützung und sein Interesse an der Lumineszenzmethode sowie freundlichen Rat danken. Besonderer Dank gilt den Vertreten der beteiligten Industrieunternehmen, Bernd Litzenburger, Peter Bentz und Norbert Lenk, die besonderes Engagement gezeigt haben und mir über das Projekt hinaus mit Infrastruktur, Proben und persönlicher Beratung viel geholfen habe.

Ich danke dem *Institute of Polymeric Materials and Testing* der Johannes Kepler Universität Linz (JKU), dem Team und vor allem Prof. Gernot Wallner für die freundliche Aufnahme und die Möglichkeit zur umfangreichen Nutzung ihrer Infrastruktur, was die umfangreichen Materialanalysen möglich gemacht hat. Besonders möchte ich Klemens Grabmayer danken, für die sehr freundschaftlichen und hilfreichen Diskussionen sowie Klaus Jakob Geretschläger der mir über Raman-Messungen hinaus vorbehaltlos bei vielen Fragen geholfen hat. Ebenso danke ich Ingrid Hintersteiner vom Institut für Chemie der JKU für die Stabilisatorbestimmung.

Herrn Prof. Emil List-Kratochvil möchte für seine Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten danken sowie für die Zeit, die er sich bereits dafür genommen hat.

Speziell bedanken möchte ich mich darüber hinaus bei Tobias Bornhütter, der stets freundschaftlich Diskussionen ausgefochten und mit Rat und Hilfe viele Projekte unterstützt hat. Niedrige Bürottemperaturen erlaubten es, während unserer gemeinsamen Bürozeiten nur minimal zu altern. Vielen Dank an Steffen Hackbarth, der für eine Vielzahl von Anfragen herhalten musste und darüber hinaus für unsere gute Zusammenarbeit. Vielen Dank an Lutz Jäger, besonders für sein Engagement bei der Präparation von Schweineohren und der Realisierung der MFAK. Vielen Dank an Ronald Steffen, der mit seiner freundlichen Art viele Fragen geklärt und neue aufgeworfen hat und für seine klaren Kommentare zu dieser Arbeit. Vielen Dank an Sebastian Jungwirth, für die interessanten Diskussionen und die gemeinsame Zeit, grade auch auf vielen Projekttreffen. Vielen Dank an Michael Pfitzner für sein Engagement die IT Infrastruktur zu optimieren und damit die Arbeit zu erleichtern sowie die gute Zusammenarbeit. Omar Al-Khatib, Sebastian Pfitzner, Annette Hülsenbeck-Schlothauer sowie einigen bereits genannten Freunden und Kollegen danke ich für das Korrekturlesen.

Den Mitgliedern der AG Photobiophysik ist zu danken, dass stets ein anregendes und zwischenmenschlich beispielhaftes Arbeitsklima herrscht.

Vielen Dank an die Studenten, Mandy Krüger, Frank Polchow, Maryline Ralaarisoa, Nelly El Achkar, Mirco Cummerow, Christian Schmidt, André Wiss und Clea Peter, die im Rahmen ihrer Qualifizierungsarbeiten diese Thematik vorangebracht habe. Hervorheben möchte ich Tobias Perna und Sagie Katz zusätzlich, für Ihren Einsatz bei der Messung der vielen PV Module.

Schließlich bedanke ich mich bei den Studenten, deren Qualifizierungsarbeiten auf dem Gebiet des Singulett-Sauerstoffnachweises ich begleitet habe, vor allem Kai Drobniowski und Julian Appelfeller, deren selbstständige Arbeitsweise viele interessante Untersuchungen voran gebracht hat.

Literaturverzeichnis

1. IEA: Snapshot of Global PV Markets. http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/technical/PVPS_report_-_A_Snapshot_of_Global_PV_-_1992-2014.pdf.
2. Osterwald CR, McMahon TJ: History of accelerated and qualification testing of terrestrial photovoltaic modules: A literature review. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2009; 17: 11–33.
3. Green MA: Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2005; 13: 447–55.
4. Martinot E: Renewables 2005: Global status report: Worldwatch Institute Washington, DC 2005.
5. Caspar Schlenk: Solar-Rekord: Deutschland erzeugt mehr als die Hälfte seines Stroms aus Solarenergie. <http://green.wiwo.de/rekord-deutschland-erzeugt-mehr-als-die-haelfte-des-stroms-aus-solarenergie/> (zuletzt geprüft am 25 April 2015).
6. Wirth H: Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. Freiburg 2015.
7. Köhl M: Grundlegende Untersuchungen zur Gebrauchsdauernanalyse von Photovoltaik-Modulen. Dissertation. Hagen 2011.
8. Luque A, Hegedus S: Handbook of photovoltaic science and engineering. 2nd ed. Chichester, West Sussex, U.K.: Wiley 2011.
9. Jordan DC, Kurtz SR: Photovoltaic Degradation Rates-an Analytical Review. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013; 21: 12–29.
10. Skoczek A, Sample T, Dunlop ED: The results of performance measurements of field-aged crystalline silicon photovoltaic modules. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2009; 17: 227–40.
11. Kamal MR, Saxon R: Recent Developments in the Analysis and Prediction of the Weatherability of Plastics. In: Kamal MR (ed.): Weatherability of Plastic Materials: John Wiley & Sons, Inc 1967; p. 1–28.
12. Brown RP: Survey of status of test methods for accelerated durability testing. *Polymer Testing* 1991; 10: 3–30.
13. Feller RL: Accelerated aging: Photochemical and thermal aspects. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute 1994.
14. Pocius AV, Dillard DA: The mechanics of adhesion. Amsterdam, Boston: Elsevier 2002.
15. Riesch G: Qualification and Durability Tests: Applications for Thermal Collectors and Photovoltaic Modules. In: Beghi G (ed.): Performance of Solar Energy Converters: Thermal Collectors and Photovoltaic Cells. Dordrecht: Springer Netherlands 1983; p. 297–325.
16. Nelson W: Accelerated testing: Statistical models, test plans, and data analyses. Hoboken: Wiley 2004.
17. Wohlgemuth JH: Correlation of Field Observations with Type Approval Testing. In: 5th SOPHIA Workshop PV-Module Reliability 2015.
18. Kockott D: Natural and artificial weathering of polymers. *Polymer Degradation and Stability* 1989; 25: 181–208.
19. Vaca-Trigo I, Meeker WQ: A Statistical Model for Linking Field and Laboratory Exposure Results for a Model Coating. In: Martin JW, Ryntz RA, Chin J, Dickie RA (eds.): Service Life Prediction of Polymeric Materials. Boston, MA: Springer US 2009; p. 29–44.
20. Ross RG: PV Reliability Development Lessons From JPL's Flat Plate Solar Array Project. *IEEE J. Photovoltaics* 2014; 4: 291–8.
21. Röder B, Ermilov EA, Philipp D, Köhl M, Dhere NG: Observation of polymer degradation processes in photovoltaic modules via luminescence detection. In: SPIE Solar Energy + Technology: SPIE 2008; p. 70480F-6.
22. Kahlen S, Wallner GM, Lang RW: Aging behavior of polymeric solar absorber materials – Part 2: Commodity plastics. *Solar Energy* 2010; 84: 1577–86.

23. Jha AR: Solar cell technology and applications. Boca Raton: Taylor & Francis 2010.
24. Tiwari GN, Dubey S: Fundamentals of photovoltaic modules and their applications. Cambridge: RSC Publ 2010.
25. Ub: Schematic structure of a hybrid (PVT) solar collector.
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hybrid_Solar_Panel_Structure.jpg (zuletzt geprüft am 22 August 2014).
26. SolarWorld AG: Vom Rohstoff zum Modul. <http://www.solarworld.de/konzern/vom-sand-zum-modul/> (zuletzt geprüft am 25 August 2014).
27. Planning and installing photovoltaic systems: A guide for installers, architects, and engineers. 2nd ed. Sterling, VA: Earthscan 2008.
28. Goetzberger A, Hoffmann VU: Photovoltaic solar energy generation. Berlin, New York: Springer 2005.
29. Haunschild J: Lumineszenz-Imaging - vom Block zum Modul: [Entwicklung von Verfahren zur Qualitätskontrolle in der industriellen Solarzellenfertigung]. Stuttgart: Fraunhofer-Verl. 2012.
30. Green MA: Polycrystalline silicon solar cells. In: Johansson TB (ed.): Renewable Energy: Sources for Fuels and Electricity; p. 337–360.
31. Pander M: Mechanische Untersuchungen an Solarzellen in PV-Modulen mittels Finite-Elemente-Modellierung. Masterarbeit. Leipzig 2009.
32. Mertens K: Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologien und Praxis. 3rd ed. München: Hanser 2014.
33. Kempe MD, Moricone T: Effects of Cerium Removal from Glass on Photovoltaic Module Performance and Stability. In: SPIE Solar Energy + Technology: SPIE 2009; p. NREL/CP-520-44936.
34. Lewis KJ: Encapsulant Material Requirements for Photovoltaic Modules. In: Gebelein CG, Williams DJ, Deanin RD (eds.): Polymers in Solar Energy Utilization. Washington, D.C.: American Chemical Society 1983; p. 367–385.
35. Czanderna AW, Pern FJ: Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review. Solar Energy Materials and Solar Cells 1996; 43: 101–81.
36. Poliskie M: Solar module packaging: Polymeric requirements and selection. Boca Raton: CRC Press 2011.
37. Richard D: EVA and Tedlar still dominate. Photon International 2010: 236–59.
38. Zhao J, Wang A, Green MA, Ferrazza F: 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. Appl. Phys. Lett. 1998; 73: 1991.
39. Dill L: Technologie einer Siebdrucksolarzelle. intern.ipv.uni-stuttgart.de/content/.../TechnologieSiebdrucksolarzelle.pdf (zuletzt geprüft am 19 September 2014).
40. Köntges M, Kurtz S, Packard C, et al.: Performance and Reliability of Photovoltaic Systems: Subtask 3.2: Review of Failures of Photovoltaic Modules Report IEA-PVPS T13-01:2014: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY 2014.
41. Wohlgemuth JH, Cunningham D, Nguyen A, Kelly G, Amin D: Failure modes of crystalline si modules. In: NREL (ed.): PV Module Reliability Workshop 2010.
42. Tamizh - Mani MG, Kuitche J: Accelerated Lifetime Testing of Photovoltaic Modules.
<http://www.solarabcs.org/about/publications/reports/acceleratedtesting/pdfs/SolarABCs-33-2013.pdf> (zuletzt geprüft am 27 Mai 2015).
43. Manganiello P, Balato M, Vitelli M: A Survey on Mismatching and Aging of PV Modules: The Closed Loop. IEEE Trans. Ind. Electron. 2015; 62: 7276–86.
44. Xie M, Lai CD: Reliability analysis using an additive Weibull model with bathtub-shaped failure rate function. RELIABILITY ENGINEERING & SYSTEM SAFETY 1996; 52: 87–93.

45. Coulbert CD: A life prediction methodology for encapsulated solar cells. In: Institute of Environmental Sciences (ed.): Seminar on testing solar energy materials and systems - proceedings 1978; p. 18–23.
46. Pregelj A, Begovic M, Ajeet R, Rohatgi A, Ristow A: Estimation of PV system reliability parameters. Proceedings of the 17th European PV Solar Energy Conference 2001: 558–61.
47. Wohlgemuth JH, Kurtz S: Differences Between Qualification Tests, Comparative Tests and Service Life Predictions and How They Use Accelerated Stress Tests in Different Ways. In: 4th International PV Module Quality Assurance Forum 2013.
48. DIN EN: Terrestrische kristalline Silizium-Photovoltaik-(PV-) Module – Bauarteignung und Bauartzulassung. 2006th ed.(61215 (VDE 0126-31):2006-02) 2006.
49. Whipple ML: The Performance of PV Systems. In: NREL (ed.): Photovoltaic Performance and Reliability Workshop 1993; p. 453.
50. Wohlgemuth JH, Cunningham DW, Monus P, Miller J, Nguyen A: Long Term Reliability of Photovoltaic Modules. In: IEEE (ed.): 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference: IEEE 2006; p. 2050–2053.
51. Wohlgemuth JH, Kurtz S: Reliability testing beyond Qualification as a key component in photovoltaic's progress toward grid parity. In: IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS) 2011; p. 5E.3.1-5E.3.6.
52. TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH: Bauartzertifizierung von PV-Modulen entsprechend IEC 61215:2005 IEC 61646:2008.
https://www.tuv.com/media/germany/10_industrialservices/downloads/06/IEC_61215_61646_Info_20101029.pdf (zuletzt geprüft am 05 Mai 2015).
53. Meyer EL, van Dyk EE: Assessing the Reliability and Degradation of Photovoltaic Module Performance Parameters. IEEE Trans. Rel. 2004; 53: 83–92.
54. Alers GB, Zhou J, Deline C, Hacke P, Kurtz SR: Degradation of individual cells in a module measured with differential IV analysis. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19: 977–82.
55. Ebner R, Kubicek B, Ujvari G: Non-destructive techniques for quality control of PV modules: Infrared thermography, electro- and photoluminescence imaging. In: IECON 2013 - 39th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society; p. 8104–8109.
56. Munoz MA, Alonso-García MC, Vela N, Chenlo F: Early degradation of silicon PV modules and guaranty conditions. Solar Energy 2011; 85: 2264–74.
57. Abdelhamid M, Singh R, Omar M: Review of Microcrack Detection Techniques for Silicon Solar Cells. IEEE J. Photovoltaics 2014; 4: 514–24.
58. Bokalič M, Topic M: Spatially resolved characterization in thin-film photovoltaics.
59. Köntges M, Kunze I, Kajari-Schröder S, Breitenmoser X, Bjørneklett B: The risk of power loss in crystalline silicon based photovoltaic modules due to micro-cracks. Solar Energy Materials and Solar Cells 2011; 95: 1131–7.
60. Kajari-Schröder S, Kunze I, Eitner U, Köntges M: Spatial and orientational distribution of cracks in crystalline photovoltaic modules generated by mechanical load tests. Solar Energy Materials and Solar Cells 2011; 95: 3054–9.
61. Fuyuki T, Kitiyanan A: Photographic diagnosis of crystalline silicon solar cells utilizing electroluminescence. Appl. Phys. A 2009; 96: 189–96.
62. Mansouri A, Zettl M, Mayer Oliver, et al.: Defect detection in photovoltaic modules using electroluminescence imaging. In: Nowak S, Jäger-Waldau A, Helm P (eds.): 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2012.
63. Sánchez-Friera P, Piliouge M, Peláez J, Carretero J, Sidrach de Cardona, Mariano: Analysis of degradation mechanisms of crystalline silicon PV modules after 12 years of operation in Southern Europe. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19: 658–66.

64. Polverini D, Field M, Dunlop ED, Zaaiman W: Polycrystalline silicon PV modules performance and degradation over 20 years. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013; 1004–15.
65. Osterwald CR, Anderberg A, Rummel S, Ottoson L: Degradation analysis of weathered crystalline-silicon PV modules. In: *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2002*; p. 1392–1395.
66. Acciarri M, Binetti S, Racz A, Pizzini S, Agostinelli G: Fast LBIC in-line characterization for process quality control in the photovoltaic industry. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2002; 72: 417–24.
67. Matson RJ, Emery KA, Eisgruber IL, Kazmerski LL: The large scale laser scanner: milli-characterization of photovoltaic devices and modules. In: *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 1994*; p. 1222–1225.
68. Dallas W, Polupan O, Ostapenko S: Resonance ultrasonic vibrations for crack detection in photovoltaic silicon wafers. *Meas. Sci. Technol.* 2007; 18: 852–8.
69. Quintana EC, Quintana MA, Rolfe KD, Thompson KR, Hacke P: Exploring diagnostic capabilities for application to new photovoltaic technologies. In: *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2009*; p. 2031–2036.
70. King DL, Quintana M, Kratochvil JA, Ellibee DE, Hansen BR: Photovoltaic module performance and durability following long-term field exposure. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2000; 8: 241–56.
71. Voronko Y, Eder GC, Weiss M, et al.: Long Term Performance of PV Modules: System Optimization through the Application of Innovative Non-Destructive Characterization Methods. In: Nowak S, Jäger-Waldau A, Helm P (eds.): *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2012*; p. 3530–3535.
72. Sander M, Henke B, Schweizer S, Ebert M, Bagdahn J: PV module defect detection by combination of mechanical and electrical analysis methods. In: *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2010*; p. 1765–1769.
73. Collins E, Dvorack M, Mahn J, Mundt M, Quintana M: Reliability and availability analysis of a fielded photovoltaic system. In: *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2009*; p. 2316–2321.
74. Bruckman LS, Wheeler NR, Ma J, et al.: Statistical and Domain Analytics Applied to PV Module Lifetime and Degradation Science. *IEEE Access* 2013; 1: 384–403.
75. Köhl M: Reliability and Service Life Prediction. In: *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2014*; p. 5DP.1.3.
76. Ketola BM, Norris AW: Degradation mechanism investigation of extended damp heat aged PV modules. In: *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2011*.
77. Charki A, Laronde R, Bigaud D: Accelerated degradation testing of a photovoltaic module. *J. Photon. Energy* 2013: 033099-1-10.
78. Desombre A: Methodology for a Reliability Study on Photovoltaic Modules. In: Palz W (ed.): *Photovoltaic Solar Energy Conference*. Dordrecht: Springer Netherlands 1981; p. 741–745.
79. Celina MC, Gillen KT, Assink RA: Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability* 2005; 90: 395–404.
80. Kempe MD, Wohlgemuth JH: Evaluation of temperature and humidity on PV module component degradation. In: *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*; p. 120–125.
81. Meeker WQ, Escobar LA: Pitfalls of accelerated testing. *IEEE Trans. Rel.* 1998; 47: 114–8.
82. Cuddihy E, Coulbert CD, Gupta A, Liang R: Electricity from photovoltaic solar cells: flat-plate solar array project final report. Volume VII: module encapsulation 1986.
83. Dunlop ED, Halton D: The performance of crystalline silicon photovoltaic solar modules after 22 years of continuous outdoor exposure. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2006; 14: 53–64.

84. Ndiaye A, Charki A, Kobi A, Kébé CM, Ndiaye PA, Sambou V: Degradations of silicon photovoltaic modules: A literature review. *Solar Energy* 2013; 96: 140–51.
85. Sharma V, Chandel SS: Performance and degradation analysis for long term reliability of solar photovoltaic systems: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013; 27: 753–67.
86. Krebs FC: The Different PV Technologies and How They Degrade. In: Krebs FC (ed.): *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd 2012.
87. Rutschmann I: Der Ruf nach Qualität. *PHOTON* 2008: 52–6.
88. Gostein M, Dunn L: Light soaking effects on photovoltaic modules: Overview and literature review. In: 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC); p. 3126–3131.
89. Voronko Y, Eder GC, Knausz M, Oreski G, Koch T, Berger KA: Correlation of the loss in photovoltaic module performance with the ageing behaviour of the backsheets used. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2014: just accepted.
90. Wang E, Yang HE, Yen J, Chi S, Wang C: Failure Modes Evaluation of PV Module via Materials Degradation Approach. *Energy Procedia* 2013; 33: 256–64.
91. Parretta A, Bombace M, Graditi G, Schioppo R: Optical degradation of long-term, field-aged c-Si photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2005; 86: 349–64.
92. Klemchuk P, Ezrin M, Lavigne G, Holley W, Galica J, Agro S: Investigation of the degradation and stabilization of EVA-based encapsulant in field-aged solar energy modules. *Polymer Degradation and Stability* 1997; 55: 347–65.
93. Peike C, Kaltenbach T, Weiss K, Köhl M: Non-destructive degradation analysis of encapsulants in PV modules by Raman Spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2011; 95: 1686–93.
94. Peike C: Degradation analysis of the encapsulation polymer in photovoltaic modules by raman spectroscopy. Freiburg 2014.
95. Hirschl C, Biebl-Rydlo M, Mühleisen W, et al.: Raman Spectroscopic Determination of the Degree of Encapsulant Crosslinking in PV Modules. In: 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2013; p. 3020–3025.
96. Lloyd J, Christian T, Doble D, Mickiewicz RA: Non-destructive measurement of the degree of cross-linking of EVA solar module encapsulation. In: 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2011; p. 2273–2278.
97. Mühleisen W, Biebl-Rydlo M, Spielberger M: Determining the Degree of EVA Cross-Linking in Assembled PV Modules Acoustically and In-situ. In: 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2011.
98. Isarankura Na Ayutthaya, S., Wootthikanokkhan J: Investigation of the photodegradation behaviors of an ethylene/vinyl acetate copolymer solar cell encapsulant and effects of antioxidants on the photostability of the material. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008; 107: 3853–63.
99. Kempe M: Overview of scientific issues involved in selection of polymers for PV applications. In: 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2011; p. 85–90.
100. Hasan O, Arif A: Performance and life prediction model for photovoltaic modules: Effect of encapsulant constitutive behavior. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2014; 122: 75–87.
101. Peike C, Hädrich I, Weiss K, Dürr I: Overview of PV module encapsulation materials. *Photovoltaics International* 2013: 81–6.
102. Gorter T, Reinders A: A comparison of 15 polymers for application in photovoltaic modules in PV-powered boats. *Applied Energy* 2012; 92: 286–97.
103. Pern FJ: Module Encapsulation Materials, Processing and Testing. In: National Renewable Energy Laboratory (ed.): *APP International PV Reliability Workshop* 2008.
104. Jiang S, Wang K, Zhang H, Ding Y, Yu Q: Encapsulation of PV Modules Using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as the Encapsulant. *Macromol. React. Eng.* 2015: just accepted.

105. Cjp24: Structures_of_macromolecules.png, Lizenziert unter GNU FDL Version 1.2.
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Structures_of_macromolecules.png (zuletzt geprüft am 22 August 2014).
106. Vasile C, Pascu M: Practical guide to polyethylene. Shrewsbury: Rapra Technology 2005.
107. Peters D, Lange, Ronald F. M.: The role of cell encapsulant in PV module power output differences. *Global Solar Technology* 2012; 6–9.
108. Rimez B, Rahier H, van Assche G, Artoos T, Biesemans M, van Mele B: The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism. *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93: 800–10.
109. Bugada DC, Rudin A: Molecular structure and melting behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers. *European Polymer Journal* 1992; 28: 219–27.
110. Domininghaus H, Elsner P, Eyerer P, Hirth T: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 6th ed. Berlin [u.a.]: Springer 2005.
111. Hirschl C, Biebl-Rydlo M, DeBiasio M, et al.: Determining the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate photovoltaic module encapsulants—A comparative study. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2013; 116: 203–18.
112. Lange, Ronald F. M., Luo Y, Polo R, Zahnd J: The lamination of (multi)crystalline and thin film based photovoltaic modules. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2011; 19: 127–33.
113. Brogly M, Nardin M, Schultz J: Effect of vinylacetate content on crystallinity and second-order transitions in ethylene?vinylacetate copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997; 64: 1903–12.
114. Khonakdar HA, Jafari SH, Haghighi - Asl A, Wagenknecht U, Häussler L, Reuter U: Thermal and mechanical properties of uncrosslinked and chemically crosslinked polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2007; 103: 3261–70.
115. Goodarzi V, Jafari SH, Khonakdar HA, Monemian SA, Mortazavi M: An assessment of the role of morphology in thermal/thermo-oxidative degradation mechanism of PP/EVA/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95: 859–69.
116. Käufer H: Arbeiten mit Kunststoffen. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 1978.
117. Émanuel' NM, Buchachenko AL: Chemical physics of polymer degradation and stabilization. 1st ed. Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press 1987.
118. Bamford CH (ed.): Comprehensive chemical kinetics: Volume 14 Degradation of Polymers. Amsterdam: Elsevier 1975.
119. Jellinek, H. H. G.: Fundamental Degradation Processes Relevant to Outdoor Exposure of Polymers. In: Kamal MR (ed.): Weaterability of Plastic Materials: John Wiley & Sons, Inc 1967; p. 41–59.
120. Pern FJ: Ethylene-vinyl acetate (EVA) encapsulants for photovoltaic modules: Degradation and discoloration mechanisms and formulation modifications for improved photostability. *Angew. Makromol. Chemie* 1997; 252: 195–216.
121. Rabek JF: Polymer Photodegradation. Dordrecht: Springer Netherlands 1995.
122. Oreski G, Wallner GM, Lang RW: Ageing characterization of commercial ethylene copolymer greenhouse films by analytical and mechanical methods. *Biosystems Engineering* 2009; 103: 489–96.
123. Skowronski TA, Rabek JF, Rånby B: Photo-oxidation of ethylene-vinyl acetate copolymers. *Polymer Photochemistry* 1983; 3: 341–55.
124. Allen NS, Edge M, Rodríguez-Vázquez M, M. Liauw C, Fontan E: Aspects of the thermal oxidation, yellowing and stabilisation of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 2001; 71: 1–14.
125. Weber U, Eiden R, Strubel C, et al.: Acetic Acid Production, Migration and Corrosion Effects in Ethylene-Vinyl-Acetate- (EVA-) Based PV Modules. In: Nowak S, Jäger-Waldau A, Helm P (eds.): 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2012; p. 4CO.9.4.

126. Kempe MD, Jorgensen GJ, Terwilliger KM, McMahon TJ, Kennedy CE, Borek TT: Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinyl acetate used in photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2007; 91: 315–29.
127. Scaffaro R, Botta L, Gallo G: Photo-oxidative degradation of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/nisin antimicrobial films. *Polymer Degradation and Stability* 2012; 97: 653–60.
128. Morlat-Therias S, Fanton E, Gardette J, Peeterbroeck S, Alexandre M, Dubois P: Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation. *Polymer Degradation and Stability* 2007; 92: 1873–82.
129. McKellar JF, Allen NS: Photochemistry of man-made polymers. London: Applied Science Publishers 1979.
130. Gulmine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L: Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability* 2003; 79: 385–97.
131. Crompton TR: Thermo-oxidative degradation of polymers. Shrewsbury: ISmithers 2010.
132. Crompton TR: Thermal stability of polymers. Shrewsbury, U.K.: Smithers Rapra 2012.
133. Lacoste J, Carlsson DJ, Falicki S, Wiles DM: Polyethylene hydroperoxide decomposition products. *Polymer Degradation and Stability* 1991; 34: 309–23.
134. Lacoste J, Carlsson DJ: Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1992; 30: 493–500.
135. Holley WW, Agro SC: Advanced EVA-Based Encapsulants, Final Report Jan 1993–Jun 1997. <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy97/25296.pdf> (zuletzt geprüft am 10 Mai 2015).
136. Pern FJ: Luminescence and absorption characterization of ethylene-vinyl acetate encapsulant for PV modules before and after weathering degradation. *Polymer Degradation and Stability* 1993; 41: 125–39.
137. Pern FJ, Glick SH: Fluorescence analysis as a diagnostic tool for polymer encapsulation processing and degradation. In: *The 12th NREL photovoltaic program review* 1993; p. 573–585.
138. Pern FJ: A Comparative Study of Solar Cell Performance Under Thermal And Photothermal Tests. In: Mrig L, NREL (eds.): *Photovoltaic Performance and Reliability Workshop* 1992; p. 327–344.
139. Pern FJ, Czanderna AW: Characterization of ethylene vinyl acetate (EVA) encapsulant: Effects of thermal processing and weathering degradation on its discoloration. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1992; 25: 3–23.
140. Holley WH, Agro SC, Galica JP, et al.: Investigation into the causes of browning in EVA encapsulated flat plate PV modules. In: *IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC)* 1994; p. 893–896.
141. Pern FJ: Factors that affect the EVA encapsulant discoloration rate upon accelerated exposure. In: *IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC)* 1994; p. 897–900.
142. Pern FJ, Eisgruber IL, Micheels RH: Spectroscopic, scanning laser OBIC and I-V/QE characterizations of browned EVA solar cells. In: *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 1996; p. 1255–1258.
143. Owen ED: Luminescence of Degraded Poly(vinylchloride). In: Phillips D, Roberts AJ (eds.): *Photophysics of synthetic polymers*. Northwood, Middlesex, England: Science Reviews 1982; p. 97–110.
144. Owen ED (ed.): *Degradation and stabilisation of PVC*. [S.l.]: Springer 1984.
145. Decker C: Photodegradation of PVC. In: Owen ED (ed.): *Degradation and stabilisation of PVC*. [S.l.]: Springer 1984; p. 81–136.
146. Sung HN, Noggle JH: Carbon-13 NMR of poly(vinyl acetate) and ethylene–vinyl acetate copolymer. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981; 19: 1593–602.

147. Randall JC: Polymer sequence determination: Carbon-13 NMR method. New York: Academic Press 1977.
148. Charlesby A, Partridge RH: The identification of luminescence centres in polyethylene and other polymers. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 1965; 283: 312–28.
149. Allen NS, Homer J, McKellar JF, Wood, D. G. M.: Identification of the luminescent species in low-density polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 1977; 21: 3147–52.
150. Allen NS, Edge M, Holdsworth D, et al.: Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability* 2000; 67: 57–67.
151. Jacques P, Poller RC: Fluorescence of polyolefins—2. Use of model compounds to identify fluorescent species in thermally degraded polymers. *European Polymer Journal* 1993; 29: 83–9.
152. Rodríguez-Vázquez M, Liauw CM, Allen NS, Edge M, Fontan E: Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 – Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91: 154–64.
153. Allen NS: Thermal and photo-chemical oxidation of nylon 6,6: Some aspects of the importance of α,β -unsaturated carbonyl groups and hydroperoxides. *Polymer Degradation and Stability* 1984; 8: 55–62.
154. Allen NS, Wooler J, Fatinikun KO: Thermal and photo-chemical oxidation of poly(vinyl chloride): Implication of α,β -unsaturated carbonyl groups. *Polymer Degradation and Stability* 1985; 13: 277–85.
155. Jungwirth S: Untersuchungen zu Alterserscheinungen in Photovoltaik-Modulen. Berlin 2009.
156. Röder B, Schlothauer JC, Jungwirth S, Köhl M: The Investigation of Polymer Degradation by Luminescence Detection Caused by Different Ageing Factors. In: 5th European Weathering Symposium: Natural and artificial ageing of polymers. Pfanztal: GUS 2011; p. 337–346.
157. Avantes BV: Spectrometers. In: Avantes BV (ed.): *Catalog VII - Solutions in Spectroscopy* 2010.
158. Hamamatsu: Mini-spectrometers: Technical Information.
http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/mini-spectrometer_kacc9003e.pdf (zuletzt geprüft am 24 Juli 2015).
159. Newport Spectra Physics: Excelsior® Compact CW Lasers: DS-051002.
https://assets.newport.com/webDocuments-EN/images/Excelsior_CW_Lasers_SP.pdf.
160. Avantes BV: AS-5216-DLL Manual: Interface Package for 32 bit Windows Applications Version 1.4.0.0 USER'S MANUAL. Eerbeek (NL) 2007.
161. Kempe MD, Moricone T, Kilkenny M (eds.): Effects of cerium removal from glass on photovoltaic module performance and stability: International Society for Optics and Photonics 2009.
162. Ehrh D: Photoluminescence in the UV–VIS region of polyvalent ions in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004; 348: 22–9.
163. El Achkar N: Luminescence of Encapsulation Polymers in Photovoltaic Modules: Influence of various Additives on the Luminescence spectra of EVA with accelerated Aging. Bachelor Thesis. Aachen 2014.
164. Christos C, Zachariou A: Photovoltaic Module Laboratory Reflectivity Measurements and Comparison Analysis with Other Reflecting Surfaces. In: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2009; p. 355–358.
165. Xu J, Steckl AJ: Visible electroluminescence from stain-etched porous Si diodes. *IEEE Electron Device Lett.* 1994; 15: 507–9.

166. Kuznicki ZT, Meyrueis P, Sarraayrouse G, Rousset B, Gombert A: <title>Superficial photoluminescence and PV conversion of nanoscale Si-layered systems at 400 nm</title>. In: Photonics Europe: SPIE 2006; p. 619715-619715-8.
167. Liao L, Bao X, Li N, Zheng X, Min N: Blue-, green-, and red-light emission from Si⁺-implanted thermal SiO₂ films on crystalline silicon. *Journal of Luminescence* 1996; 68: 199–204.
168. Peike C: Tabelle Modulkomponenten. e-mail 2011.
169. Peike C: Raman_Elum_Leistung_all_20110713.xls. Persönliche Datenübergabe 2011.
170. Peike C, Hoffmann S, Heck M, Kaltenbach T, Weiss K, Köhl M: Nondestructive Determination of Climate-Specific Degradation Patterns for Photovoltaic-Module Encapsulation. *Energy Technology* 2014; 2: 121–9.
171. Al-Aruri SD: The empirical relationship between global radiation and global ultraviolet (0.290–0.385) μm solar radiation components. *Solar Energy* 1990; 45: 61–4.
172. Al-Aruri SD, Rasas M, Al-Jamal K, Shaban N: An assessment of global ultraviolet solar radiation in the range (0.290–0.385 μm) in Kuwait. *Solar Energy* 1988; 41: 159–62.
173. Köhl M: Ultra-Violet Radiation Testing of PV Modules and Components. In: Atlas/CEI Asia (ed.): *Solar Energy Durability Conference* 2014.
174. Schlothauer JC, Jungwirth S, Köhl M, Röder B: Degradation of the encapsulant polymer in outdoor weathered photovoltaic modules: Spatially resolved inspection of EVA ageing by fluorescence and correlation to electroluminescence. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012; 102: 75–85.
175. Ehrich C, Schulze S: Einsatz thermoanalytischer Messverfahren in der Photovoltaik. *analytik-news* 2011.
176. Köhl M, Philipp D, Lenck N, Zundel M: Development and application of a UV light source for PV-module testing. In: *SPIE Solar Energy + Technology: SPIE* 2009; p. 741202-741202-7.
177. Yang S, Whitfield K, Rhee E, Fucell A, Kedit C: UV Degradation Study of Encapsulate Backsheet System for PV Modules Using Metal Halide Lamp (SunEdison). In: NREL (ed.): *Photovoltaic Module Reliability Workshop* 2014.
178. Shioda T, Dhere NG, Wohlgemuth JH, Lynn KW: UV-accelerated test based on analysis of field-exposed PV modules. In: *SPIE Solar Energy + Technology: SPIE* 2011; p. 81120I-81120I-8.
179. Kempe MD, Moricone T, Kilkenny M, Zhang JC: Accelerated stress testing of hydrocarbon-based encapsulants for medium-concentration CPV applications. In: *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 2009.
180. White KM, Fischer RM, Ketola WD: An Analysis of the Effect of Irradiance on the Weathering of Polymeric Materials. In: Martin JW, Ryntz RA, Chin J, Dickie RA (eds.): *Service Life Prediction of Polymeric Materials*. Boston, MA: Springer US 2009; p. 71–82.
181. Andrady AL, Fueki K, Torikai A: Photodegradation of rigid PVC formulations. III. Wavelength sensitivity of the photo-yellowing reaction in processed PVC formulations. *J. Appl. Polym. Sci.* 1990; 39: 763–6.
182. Philippart J, Sinturel C, Gardette J: Influence of light intensity on the photooxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 1997; 58: 261–8.
183. Gonzalez CC, Liang R, Ross RG JR.: Predicting Field Performance of Photovoltaic Modules from Accelerated Thermal and Ultraviolet Aging Data. In: Bilgen E (ed.): *Intersol 85 - Proceedings of the Ninth Biennial Congress of the International Solar Energy Society*; p. 1775–1779.
184. Pern FJ: Polymer encapsulants characterized by fluorescence analysis before and after degradation. In: *Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No.93CH3283-9)*; p. 1113–1118.
185. Mauk MG, Chiou R, Carr ME: Solar Cell Imaging: A Gateway to Stem Disciplines. In: *ASCE Annual Conference* 2014; p. Paper ID #10500, 1-16.

186. Wolfram Mathematica Documentation Center: Correlation.
<http://reference.wolfram.com/language/ref/Correlation.html> (zuletzt geprüft am 15 September 2015).
187. Peike C, Hoffmann S, Hülsmann P, et al.: Origin of damp-heat induced cell degradation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2013; 116: 49–54.
188. Chin J, Nguyen T, Byrd E, Martin J: Validation of the reciprocity law for coating photodegradation. *J Coat. Technol. Res.* 2005; 2: 499–508.
189. Martin JW, Chin JW, Nguyen T: Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review. *Progress in Organic Coatings* 2003; 47: 292–311.
190. Köntges M, Kajari-Schröder S, Kunze I: Crack Statistic for Wafer-Based Silicon Solar Cell Modules in the Field Measured by UV Fluorescence. *IEEE J. Photovoltaics* 2013; 3: 95–101.
191. Köntges M, Kajari-Schröder S, Kunze I: Cells Cracks Measured by UV Fluorescence in the Field. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2012; 2012: 3033–40.
192. Sander M, Dietrich S, Pander M, Ebert M, Bagdahn J: Systematic investigation of cracks in encapsulated solar cells after mechanical loading. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2013; 111: 82–9.
193. Gabor AM, Ralli M, Montminy S, et al. (eds.): Soldering induced damage to thin Si solar cells and detection of cracked cells in modules 2006.
194. Wendt J, Träger M, Mette M, Pfennig A, Jaeckel B: The Link between Mechanical Stress Induced by Soldering and Micro Damages in Silicon Solar Cells. In: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2009; p. 3420–3423.
195. Grunow P, Clemens P, Hoffmann V, Litzenburger B, Podlowski L: Influence of micro cracks in multi-crystalline silicon solar cells on the reliability of PV modules. *Proceedings of the 20th EUPVSEC, WIP, Barcelona, Spain 2005*: 2042–7.
196. Schulze K, Groh M, Nieß M, Vodermayr C, Wotruba G, Becker G: Untersuchung von Alterungseffekten bei monokristallinen PV-Modulen mit mehr als 15 Betriebsjahren durch Elektrolumineszenz- und Leistungsmessungen. In: Nordmann T (ed.): 28. Symposium Photovoltaische Solarenergie: 06. bis 08. März 2013, Kloster Banz, Bad Staffelstein. Regensburg: OTTI 2013; p. 194–195.
197. Dechthummarong C, Wiengmoon B, Chenvidhya D, Jivacate C, Kirtikara K: Physical deterioration of encapsulation and electrical insulation properties of PV modules after long-term operation in Thailand. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2010; 94: 1437–40.
198. Dhere NG: Reliability Issues of Crystalline Silicon PV Modules: A Review. In: Sopori BL (ed.): 14th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes 2004.
199. Wohlgemuth JH: History of IEC Qualification Standards. In: 1st International PV Module Quality Assurance Forum 2011.
200. Köntges M, Kunze I, Kajari-Schröder S, Breitenmoser X, Bjørneklett B: Quantifying the risk of power loss in PV modules due to micro cracks. *Proc. 25th EU PVSEC 2010*: 3745.
201. Anton: Moire1_95.png, Lizenziert unter GNU FDL (CC BY-SA 3.0).
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Moire1_95.png (zuletzt geprüft am 26 Mai 2015).
202. Anton: Moire2grd.png, Lizenziert unter GNU FDL (CC BY-SA 3.0).
<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Moire2grd.png> (zuletzt geprüft am 26 Mai 2015).
203. Amidror I: The theory of the Moiré Phenomenon. 2nd ed. Dordrecht: Springer 2009.
204. Krüger, Mandy: Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens des Einbettungspolymers entlang künstlich herbeigeführter Risse in polykristallinen Si-Solarzellen (Minimodule). Bachelorarbeit. Berlin 2011.
205. Chamberlin CE, Rocheleau MA, Marshall MW, Am Reis, Coleman NT, Lehman PA: Comparison of PV module performance before and after 11 and 20 years of field exposure. In: 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2011.

206. Schaefer J, Schlueter L, Rosenthal A, Wenger H: Electrical Degradation of the Carrisa Plains Power Plant. In: Luque A, Sala G, Palz W, Dos Santos G, Helm P (eds.): Tenth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference. Dordrecht: Springer Netherlands 1991; p. 1248–1253.
207. Dhere NG, Raravikar NR: Adhesion shear strength and surface analysis of a PV module deployed in harsh coastal climate. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2001; 67: 363–7.
208. Liang RH, Chung S, Clayton A, et al.: Photothermal Degradation of Ethylene/Vinylacetate Copolymer. In: Klempner D, Frisch KC (eds.): *Polymer Alloys III: Blends, Blocks, Grafts, and Interpenetrating Networks*. Boston, MA: Springer US 1983; p. 267–278.
209. Jorgensen GJ, Terwilliger KM, DELCUETO J, et al.: Moisture transport, adhesion, and corrosion protection of PV module packaging materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006; 90: 2739–75.
210. Pern FJ, Czanderna AW: EVA degradation mechanisms simulating those in PV modules. In: AIP (ed.): *Photovoltaic advanced research and development project*; p. 445–452.
211. ISFH: *Jahresbericht 2012* 2012.
212. Morlier A, Klotz S, Sczuka S, et al.: Influence of the Curing State of Ethylene-Vinyl Acetate on Photovoltaic Modules Aging. In: 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2013; p. 2832–2837.
213. Ralaiaisoa RM: *Nutzung der Photolumineszenz zur Bestimmung von Vernetzungsgraden in EVA-Polymeren*. Berlin 2014.
214. Schlothauer JC, Ralaiaisoa RM, Morlier A, Köntges M, Röder B: Determination of the cross-linking degree of commercial ethylene-vinyl-acetate polymer by luminescence spectroscopy. *J Polym Res* 2014; 21.
215. Schlothauer JC, Röder B: Luminescence as a tool for the spatially resolved evaluation of EVA crosslinking in PV modules- eliminating sample specific artifacts. In: 5th SOPHIA Workshop PV-Module Reliability 2015.
216. Grabmayer K: *Physikalische Charakterisierung des Vernetzungsgrades von EVA Einbettmaterialien für Solarzellen*. Masters Thesis. Leoben 2010.
217. Wallner GM, Grabmayer K, Oreski G: Physical Characterization of EVA Embedding Materials for Solar Cells. In: 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2010; p. 4033–4035.
218. Jurga J, Voelkel A, Strzemieska B: Application of different analytical methods used in the study of the cross-linking of resins in intermediate-product used in manufacturing of abrasive articles. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009; 112: 3305–12.
219. ASTM: *Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics*. West Conshohocken, PA: ASTM International. doi:10.1520/D2765-11.
220. Kajari-Schröder S, Eitner U, Oprisoni C, Alshuth T, Köntges M, Brendel R: Modelling the curing dynamics of ethylene-vinyl acetate. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2010.
221. Hidalgo M, Medlege F, Vite M, Corfias-Zuccalli C, Voarino P, Gonzalez-Leon J: A new DSC method for the quality control of PV modules: simple and quick determination of the degree of crosslinking of EVA encapsulants. *Photovoltaics International* 2011: 130–40.
222. Hidalgo M, Thil D, Dugué C: Assessment of the cross-linking degree of EVA PV encapsulants. *Photovoltaics International* 2013: 98–103.
223. Stark W, Jaunich M, Bohmeyer W, Lange K: Investigation of the crosslinking behaviour of ethylene vinyl acetate (EVA) for solar cell encapsulation by rheology and ultrasound. *Polymer Testing* 2012; 31: 904–8.
224. Xia Z, Cunningham DW, Wohlgemuth JH: A new Method for measuring crosslinking density in ethylene vinyl acetate-based encapsulant. *Photovoltaics International* 2009.

225. Schubnell M: Investigation of the curing reaction of EVA by DSC and DMA. *Photovoltaics International* 2010; 2010: 131–7.
226. Jonai S, Hara K, Tsutsui Y, Nakahama H, Masuda A: Relationship between cross-linking conditions of ethylene vinyl acetate and potential induced degradation for crystalline silicon photovoltaic modules. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2015; 54: 08KG01.
227. Schulze S: Verfahren und Vorrichtung zur Steuerung der Temperaturführung bei einem thermischen Laminationsprozess(DE10201002520484) 2010.
228. Li H, Perret-Aebi L, Théron R, Ballif C, Luo Y, Lange, Ronald F. M.: Optical transmission as a fast and non-destructive tool for determination of ethylene-co-vinyl acetate curing state in photovoltaic modules. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013; 21: 187–94.
229. Chernev, Boril, S., Hirschl C, Eder GC: Non-Destructive Determination of Ethylene Vinyl Acetate Cross-Linking in Photovoltaic (PV) Modules by Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 2013; 67: 1296–301.
230. Treloar, L. R. G: The physics of rubber elasticity. 3.ed. Oxford: Clarendon Press,1975 1975.
231. Jiang H, Su W, Mather PT, Bunning TJ: Rheology of highly swollen chitosan/polyacrylate hydrogels. *Polymer* 1999; 40: 4593–602.
232. Doble D, Mickiewicz RA, Lloyd J, Jaeger M, Hartman WF: Methods and apparatus for detecting cross-linking in a polymer(US20120118071 A1): Google Patents 2012.
233. Bentz P: Bilder. E-mail 2014.
234. Morlier A, Köntges M, Blankemeyer S, Kunze I: Contact-free Determination of Ethylene Vinyl Acetate Crosslinking in PV Modules with Fluorescence Emission. *Energy Procedia* 2014; 55: 348–55.
235. Schlothauer JC, Jäger L, Bornhütter T, Röder B: Probenhalter für eine Prüfvorrichtung und Verfahren zur Prüfung von Umwelteinflüssen auf eine Probe 2012.
236. Ochs S: Luftfeuchtigkeit. <http://www.wetterochs.de/wetter/feuchte.html> (zuletzt geprüft am 03 Juni 2015).
237. Köhl M, Heck M, Wiesmeier S: Modelling of conditions for accelerated lifetime testing of Humidity impact on PV-modules based on monitoring of climatic data. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012; 99: 282–91.
238. Kapur J, Proost K, Smith CA: Determination of moisture ingress through various encapsulants in glass/glass laminates. In: 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2009; p. 1210–1214.
239. Kempe MD: Modeling of rates of moisture ingress into photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006; 90: 2720–38.
240. Kim N, Han C: Experimental characterization and simulation of water vapor diffusion through various encapsulants used in PV modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2013; 116: 68–75.
241. Kempe MD, Dameron AA, Reese MO: Evaluation of moisture ingress from the perimeter of photovoltaic modules. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2014; 22: 1159–71.
242. Hülsmann P, Heck M, Köhl M: Simulation of Water Vapor Ingress into PV-Modules under Different Climatic Conditions. *Journal of Materials* 2013; 2013: 1–7.
243. Zhang Z, Britt IJ, Tung MA: Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; 82: 1866–72.
244. Gontard N, Thibault R, Cuq B, Guilbert S: Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films. *J. Agric. Food Chem.* 1996; 44: 1064–9.
245. Ashley RJ: Permeability and Plastics Packaging. In: J. Comyn (ed.): *Polymer Permeability*: Chapman & Hall 1994; p. 269–308.

246. Marais S, Saiter J, Devallencourt C, Nguyen Q, Métayer M: Study of transport of small molecules through ethylene-co-vinyl acetate copolymers films. Part B: CO₂ and O₂ gases. *Polymer Testing* 2002; 21: 425–31.
247. EUSTACE IJ: Some factors affecting oxygen transmission rates of plastic films for vacuum packaging of meat. *International Journal of Food Science & Technology* 1981; 16: 73–80.
248. Swonke T, Auer R, Dhere NG, Wohlgemuth JH, Ton DT: Impact of moisture on PV module encapsulants. In: *SPIE Solar Energy + Technology: SPIE* 2009; p. 74120A-74120A-7.
249. Andradý AL, Searle ND: Photodegradation of rigid PVC formulations. II. Spectral sensitivity to light-induced yellowing by polychromatic light. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989; 37: 2789–802.
250. Andradý AL, Torikai A, Fueki K: Photodegradation of rigid PVC formulations. I. Wavelength sensitivity to light-induced yellowing by monochromatic light. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989; 37: 935–46.
251. Scott G: *Mechanisms of polymer degradation and stabilisation*. London, New York, New York, NY, USA: Elsevier Applied Science; Sole distributor in the USA, Elsevier Science Pub. Co. ©1990.
252. Geretschlager KJ, Wallner GM, Fischer J: Raman and Infrared Microscopical Analysis of Multilayer Backsheets. In: Nowak S, Jäger-Waldau A, Helm P (eds.): *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2012*; p. 3499–3502.
253. Schlothauer JC, Grabmayer K, Wallner GM, Röder B: Correlation of spatially resolved photoluminescence and viscoelastic mechanical properties of encapsulating EVA in differently aged PV modules. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2016; 24: 855–70.
254. Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. München, Wien: Hanser 1998.
255. PerkinElmer Inc.: STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer. http://www.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/Brochures/BRO_STA-6000.pdf (zuletzt geprüft am 30 Januar 2015).
256. PerkinElmer Inc.: FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR). http://www.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf (zuletzt geprüft am 28 Januar 2015).
257. Smith BC: *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press 2011.
258. Höhne, Günther Walther Heinrich, Flammersheim H, Hemminger W: *Differential scanning calorimetry: With 19 tables*. 2nd ed. Berlin [u.a.]: Springer 2003.
259. Watson ES, O'Neill MJ, Justin J, Brenner N: A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 1964; 36: 1233–8.
260. PerkinElmer Inc.: DSC Family Brochure. http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74432BRO_DSCFamilyBrochure.pdf (zuletzt geprüft am 29 Januar 2015).
261. Sepe MP: *Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering: Plastics Design Library* 1998.
262. *Frequently Asked Questions - Dynamic Mechanical Analysis (DMA): A Beginner's Guide*. www.perkinelmer.com/FCMSResources/FImages/F44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf (zuletzt geprüft am 15 Oktober 2014).
263. Gabbott P: *Principles and applications of thermal analysis*. Oxford, Ames, Iowa: Blackwell Pub. 2008.
264. McCrum NG, Buckley CP, Bucknall CB: *Principles of polymer engineering*. Oxford [Oxfordshire], New York: Oxford University Press 1988.
265. EN ISO: *Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 6721-1:2011)*; Deutsche Fassung EN ISO 6721-1:2011.
266. Hintersteiner I, Sternbauer L, Beissmann S, Buchberger WW, Wallner GM: Determination of stabilisers in polymeric materials used as encapsulants in photovoltaic modules. *Polymer Testing* 2014; 33: 172–8.

267. Wilson JE: Diffusion Effects in the Photochemistry of Solid Films. *J. Chem. Phys.* 1954; 22: 334.
268. Moysan JY: O₂ permeation and stabiliser migration effects on polymer degradation. In: J. Comyn (ed.): *Polymer Permeability*: Chapman & Hall 1994.
269. Gillen KT, Clough RL: Quantitative Confirmation of Simple Theoretical Models for Diffusion-Limited Oxidation. In: Clough RL, Shalaby SW (eds.): *Radiation Effects on Polymers*. Washington, DC: American Chemical Society 1991; p. 457–472.
270. Celina MC: Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability* 2013; 98: 2419–29.
271. Bolland JL: Kinetics of olefin oxidation. *Q. Rev., Chem. Soc.* 1949; 3: 1–21.
272. Bateman L: Olefin oxidation. *Q. Rev., Chem. Soc.* 1954; 8: 147–67.
273. Gillen KT, Wise J, Clough RL: General solution for the basic autoxidation scheme. *Polymer Degradation and Stability* 1995; 47: 149–61.
274. Scott G: *Atmospheric oxidation and antioxidants Volume I*. Amsterdam, New York: Elsevier 1993.
275. Colin X, Audouin L, Verdu J: Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 2004; 86: 309–21.
276. Gillen KT, Clough RL: Techniques for monitoring heterogeneous oxidation of polymers. In: Cheremisinoff NP (ed.): *Handbook of polymer science and technology: Volume 2: Performance properties of plastics and elastomers*. New York: M. Dekker 1989; p. 167–202.
277. Audouin L, Langlois V, Verdu J, de Bruijn, J. C. M.: Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *Journal of Materials Science* 1994; 29: 569–83.
278. PerkinElmer Inc.: Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide. http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde_tgabeginnersguide.pdf (zuletzt geprüft am 10 Februar 2015).
279. Agroui K, Collins G, Giovanni F, Stark W: A Comprehensive Indoor and Outdoor Aging of the Crosslinked EVA Encapsulant Material for Photovoltaic Conversion. *POLYMER-PLASTICS TECHNOLOGY AND ENGINEERING* 2015: just accepted.
280. Zeng D, Born M, Wambach K: Pyrolysis of EVA and its application in recycling of photovoltaic modules. *Journal of environmental sciences (China)* 2004; 16: 889–93.
281. Agroui K, Maallemi A, Boumaour M, Collins G, Salama M: Thermal stability of slow and fast cure EVA encapsulant material for photovoltaic module manufacturing process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006; 90: 2509–14.
282. Schuhmacher T: Untersuchung der Bildung der Essigsäure als Abbauprodukt des Einkapselungspolymer Poly(ethylene-co-vinylacetat) in Photovoltaik-Modulen 2010.
283. Weiss K, Huelsmann JP, Kaltenbach T, et al.: Accelerated degradation studies of encapsulation polymers. In: Dhere NG (ed.): *Solar Energy + Applications: SPIE* 2008; p. 70480E-70480E-10.
284. Verleye, Guénaëlle A. L, Roeges, Noel P. G, De Moor, Marc O: *Easy identification of plastics and rubbers*. Shrewsbury, UK: Rapra Technology 2001.
285. Plueddemann EP: *Silane Coupling Agents*. Boston, MA, s.l.: Springer US 1991.
286. Kim TH, Park NC, Kim DH: The effect of moisture on the degradation mechanism of multi-crystalline silicon photovoltaic module. *Microelectronics Reliability* 2013; 53: 1823–7.
287. Oreški G: *Polar Ethylene Copolymer Films for Solar Applications – Optical Properties and Aging Behavior*. Dissertation. Leoben 2008.
288. Yang S, Maheshwari A, Shah S, Fatehi J, Whitfield K: Characterization and Aging Study of Encapsulant(EVA) and Backsheetfor PV Modules. In: NREL (ed.): *Photovoltaic Module Reliability Workshop* 2011.

289. Torikai A, Geetha R, Nagaya S, Fueki K: Radiation-induced degradation of polyethylene: Role of amorphous region in the formation of oxygenated products and the mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* 1986; 16: 199–212.
290. Jin J, Chen S, Zhang J: UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents. *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95: 725–32.
291. Sultan B, Sörvik E: Thermal degradation of EVA and EBA—A comparison. II. Changes in unsaturation and side group structure. *J. Appl. Polym. Sci.* 1991; 43: 1747–59.
292. Koenig JL: Application of Fourier transform infrared spectroscopy to chemical systems. *Applied Spectroscopy* 1975; 29: 293–308.
293. Carrasco F, Pagès P, Pascual S, Colom X: Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation. *European Polymer Journal* 2001; 37: 1457–64.
294. Jin J, Chen S, Zhang J: Investigation of UV aging influences on the crystallization of ethylene-vinyl acetate copolymer via successive self-nucleation and annealing treatment. *J Polym Res* 2010; 17: 827–36.
295. Shi X, Zhang J, Li D, Chen S: Effect of damp-heat aging on the structures and properties of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009; 112: 2358–65.
296. Liang RH, Gupta A, Di Stefano S: Photothermal Characterization of Encapsulant Materials for Photovoltaic Modules.
297. Dhere NG, Wohlgemuth JH, Jones-Albertus R, Badiie A, Wildman R, Ashcroft I: Effect of UV aging on degradation of Ethylene-vinyl Acetate (EVA) as encapsulant in photovoltaic (PV) modules. In: *SPIE Solar Energy + Technology: SPIE* 2014; p. 91790O.
298. Gu X, Pang Y, Lin C, et al.: Linking accelerated laboratory and outdoor exposure results for PV polymeric materials: a mechanistic study of EVA. In: *SPIE Solar Energy + Technology: SPIE* 2013; p. 88250L.
299. Glikman J, Arnaud R, Lemaire J, Seiner H: Photo-oxydation et photolyse de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle à courte et grandes longueurs d'onde. *Makromol. Chem.* 1987; 188: 987–1004.
300. Institute of Polymeric Materials and Testing: *Praktikum zu Charakterisierung und Prüfung der Kunststoffe* 1. Skript. Linz.
301. Williams KR: Analysis of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers: A Combined TGA/FTIR Experiment. *J. Chem. Educ.* 1994; 71: A195.
302. Scheirs J: Compositional and failure analysis of polymers: Techniques and strategies for the compositional and failure analysis of polymers, elastomers and composites. New York: Wiley 2000.
303. Oreski G, Wallner GM: Evaluation of the aging behavior of ethylene copolymer films for solar applications under accelerated weathering conditions. *Solar Energy* 2009; 83: 1040–7.
304. Gerlock JL, Smith CA, Cooper VA, Dusbiber TG, Weber WH: On the use of Fourier transform infrared spectroscopy and ultraviolet spectroscopy to assess the weathering performance of isolated clearcoats from different chemical families. *Polymer Degradation and Stability* 1998; 62: 225–34.
305. Bistac S, Kunemann P, Schultz J: Crystalline modifications of ethylene-vinyl acetate copolymers induced by a tensile drawing: effect of the molecular weight. *Polymer* 1998; 39: 4875–81.
306. Gospodinova N, Zlatkov T, Terlemezyan L: Relationship between microstructure and phase and relaxation transitions in ethylene-(vinyl acetate) copolymers prepared by emulsion copolymerization. *Polymer* 1998; 39: 2583–8.

307. Oreski G, Wallner GM: Damp heat induced physical aging of PV encapsulation materials. In: 12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm) 2010; p. 1–6.
308. Stark W, Jaunich M: Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA. *Polymer Testing* 2011; 30: 236–42.
309. Sung YT, Kum CK, Lee HS, Kim JS, Yoon HG, Kim WN: Effects of crystallinity and crosslinking on the thermal and rheological properties of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer* 2005; 46: 11844–8.
310. Dikobe DG: Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites. *expresspolymlett* 2009; 3: 190–9.
311. Agroui K, Collins G, Farenc J: Measurement of glass transition temperature of crosslinked EVA encapsulant by thermal analysis for photovoltaic application. *Renewable Energy* 2012; 43: 218–23.
312. Agroui K, Collins G: Determination of thermal properties of crosslinked EVA encapsulant material in outdoor exposure by TSC and DSC methods. *Renewable Energy* 2014; 63: 741–6.
313. Khonakdar HA, Morshedien J, Wagenknecht U, Jafari SH: An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer* 2003; 44: 4301–9.
314. Wu H, Liang M, Lu C: Non-isothermal crystallization kinetics of peroxide-crosslinked polyethylene: Effect of solid state mechanochemical milling. *Thermochimica Acta* 2012; 545: 148–56.
315. Hutzler B, Machado L, Villavicencio A, Lugão A: Crystallization of irradiated polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry* 2000; 57: 431–4.
316. Bhateja SK, Andrews EH, Yarbrough SM: Radiation Induced Crystallinity Changes in Linear Polyethylenes: Long Term Aging Effects. *Polym J* 1989; 21: 739–50.
317. Ram A, Meir T, Miltz J: Durability of Polyethylene Films. *International Journal of Polymeric Materials* 1980; 8: 323–36.
318. Turi EA: Thermal characterization of polymeric materials. 2nd ed. San Diego, London: Academic Press 1997.
319. Wallner GM, Major Z, Maier GA, Lang RW: Fracture analysis of annealed PVDF films. *Polymer Testing* 2008; 27: 392–402.
320. Wunderlich B: Macromolecular physics. New York [etc.]: Academic Press 1980.
321. Polanský R, Pinkerová M, Bartůňková M, Prosr P: Mechanical Behavior and Thermal Stability of EVA Encapsulant Material Used in Photovoltaic Modules. *Journal of Electrical Engineering* 2013; 64.
322. Menczel JD, Prime RB: Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications. Hoboken, N.J.: John Wiley 2009.
323. Hirschl C, Neumaier L, Mühleisen W, et al.: Post-crosslinking in photovoltaic modules under different conditions 2014: 5BV.4.9.
324. Menard KP: Dynamic mechanical analysis: A practical introduction. Boca Raton, FL: CRC Press 2008.
325. Rubinstein M, Colby RH: Polymer physics. Oxford, New York: Oxford University Press 2003.
326. Mickiewicz RA, Cahill E, Wu P: Non-destructive determination of the degree of cross-linking of EVA solar module encapsulation Using DMA shear measurements. In: 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: IEEE 2012; p. 710–713.
327. Varga J, Ehrenstein GW: Beta-modification of isotactic polypropylene. In: Karger-Kocsis J (ed.): Polypropylene. Dordrecht: Springer Netherlands 1999; p. 51–59.
328. Hodgson JL, Coote ML: Clarifying the Mechanism of the Denisov Cycle: How do Hindered Amine Light Stabilizers Protect Polymer Coatings from Photo-oxidative Degradation? *Macromolecules* 2010; 43: 4573–83.

329. Bart JCJ: Polymer additive analytics: Industrial practice and case studies. Firenze: Firenze University Press 2006.
330. Solera P, Capocci G: Developments in Hindered Amine Developments in Hindered Amine Chemistry Promote Polyolefin Growth Opportunities. In: Rapra Technology Ltd (ed.): Addcon World '99. Shawbury 1999; p. 1–16.
331. Jentsch A, Eichhorn K, Voit B: Influence of typical stabilizers on the aging behavior of EVA foils for photovoltaic applications during artificial UV-weathering. *Polymer Testing* 2015; 44: 242–7.
332. Gugumus F: Aspects of the impact of stabilizer mass on performance in polymers. *Polymer Degradation and Stability* 2000; 69: 93–104.
333. Dörner G, Lang RW: Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE–MD—I. Hot-water ageing of compression molded plaques. *Polymer Degradation and Stability* 1998; 62: 421–30.
334. Calvert PD, Billingham NC: Loss of additives from polymers: A theoretical model. *J. Appl. Polym. Sci.* 1979; 24: 357–70.
335. Clough RL, Gillen KT: Oxygen diffusion effects in thermally aged elastomers. *Polymer Degradation and Stability* 1992; 38: 47–56.
336. Harper DJ, McKellar JF: Mechanism of the benzophenone-sensitized photodegradation of polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 1973; 17: 3503–8.
337. Pern FJ, Glick SH: Thermal processing of EVA encapsulants and effects of formulation additives [for solar cells]. In: Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996; p. 1251–1254.
338. Pern FJ: Modification of EVA Formulation for Improved Stability. In: NREL (ed.): Photovoltaic Performance and Reliability Workshop 1993; p. 358–374.
339. Peike C, Purschke L, Weiss K, Köhl M, Kempe MD: Towards the origin of photochemical EVA discoloration. In: 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2013; p. 1579–1584.
340. Grabmayer K, Wallner GM, Beissmann S, et al.: Characterization of the aging behavior of polyethylene by photoluminescence spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 107: 28–36.
341. Volponi JE, Mei, Lúcia Helena Innocentini, Rosa, Derval dos Santos: Use of Oxidation Onset Temperature Measurements for Evaluating the Oxidative Degradation of Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymers and the Environment* 2004; 12: 11–6.
342. Grabmayer K: Polyolefin-based Lining Materials for Hot Water Heat Storages: Development of Accelerated Aging Characterization Methods and Screening of Novel Compounds. Dissertation. Linz 2014.
343. Shlyapnikov YA, Mar'in AP, Kiryushkin SG: Temperature dependence of the inhibited oxidation parameters of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 1987; 17: 265–72.
344. Celina MC, Wise J, Ottesen D, Gillen KT, Clough RL: Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene. *Polymer Degradation and Stability* 2000; 68: 171–84.
345. Celina MC, Wise J, Ottesen D, Gillen KT, Clough RL: Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber. *Polymer Degradation and Stability* 1998; 60: 493–504.
346. Wise J, Gillen KT, Clough RL: Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles. *Polymer* 1997; 38: 1929–44.
347. Ha-Anh T, Vu-Khanh T: Prediction of mechanical properties of polychloroprene during thermo-oxidative aging. *Polymer Testing* 2005; 24: 775–80.
348. Jiang DD, Levchik GF, Levchik SV, et al.: Thermal degradation of cross-linked polyisoprene and polychloroprene. *Polymer Degradation and Stability* 2000; 68: 75–82.
349. Jiang DD, Levchik GF, Levchik SV, Wilkie CA: Thermal decomposition of cross-linked polybutadiene and its copolymers. *Polymer Degradation and Stability* 1999; 65: 387–94.

350. Fayolle B, Colin X, Audouin L, Verdu J: Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 2007; 92: 231–8.
351. Segal E, Budrugaec P, Ciutacu S, Mares G: On the change in the thermal behaviour of the compound eva owing to accelerated thermal and radiation-induced ageing. *Thermochimica Acta* 1990; 164: 161–9.
352. Cuddihy E, Coulbert CD, Liang RH, Gupta A, Willis P, Baum B: Applications of Ethylene Vinyl Acetate as an Encapsulation Material for Terrestrial Photovoltaic Modules 1983.
353. Cérin O, Duquesne S, Fontaine G, Roos A, Bourbigot S: Thermal degradation of elastomeric vulcanized poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVM): Chemical and kinetic investigations. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96: 1812–20.
354. Çopuroğlu M, Şen M: A comparative study of thermal ageing characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black mixture. *Polym. Adv. Technol.* 2004; 15: 393–9.
355. Wise J, Gillen KT, Clough RL: Time development of diffusion-limited oxidation profiles in a radiation environment. *Radiation Physics and Chemistry* 1997; 49: 565–73.
356. Gillen KT, Clough RL, Quintana CA: Modulus profiling of polymers. *Polymer Degradation and Stability* 1987; 17: 31–47.
357. Zweifel H (ed.): *Plastics additives handbook*. 6th ed. Munich, Cincinnati, Ohio: Hanser 2009.
358. David C, Borsu M, Geuskens G: Photolysis and radiolysis of polyvinyl acetate. *European Polymer Journal* 1970; 6: 959–63.
359. Severini F, Gallo R, Ipsale S: Some aspects of the environmental photo-degradation of LDPE. *Polymer Degradation and Stability* 1988; 22: 53–61.
360. Moura I, Botelho G, Machado AV: Characterization of EVA/PLA Blends When Exposed to Different Environments. *J Polym Environ* 2014; 22: 148–57.
361. Schoolenberg GE, Vink P: Ultra-violet degradation of polypropylene: 1. Degradation profile and thickness of the embrittled surface layer. *Polymer* 1991; 32: 432–7.
362. Seguchi T, Hashimoto S, Arakawa K, Hayakawa N, Kawakami W, Kuriyama I: Radiation induced oxidative degradation of polymers—I. *Radiation Physics and Chemistry* 1981; 17: 195–201.
363. Geetha R, Torikai A, Nagaya S, Fueki K: Photo-oxidative degradation of polyethylene: Effect of polymer characteristics on chemical changes and mechanical properties. Part 1—Quenched polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 1987; 19: 279–92.
364. Singh A: Irradiation of polyethylene: Some aspects of crosslinking and oxidative degradation. *Radiation Physics and Chemistry* 1999; 56: 375–80.
365. Papet G, Audouin-Jirackova L, Verdu J: Diffusion controlled radiochemical oxidation of low density polyethylene—II. Kinetic modelling. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 1989; 33: 329–35.
366. Cunliffe AV, Davis A: Photo-oxidation of thick polymer samples—Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins. *Polymer Degradation and Stability* 1982; 4: 17–37.
367. Langlois V, Meyer M, Audouin L, Verdu J: Physical aspects of the thermal oxidation of crosslinked polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 1992; 36: 207–16.
368. Grabmayer K, Wallner GM, Beissmann S, et al.: Accelerated aging of polyethylene materials at high oxygen pressure characterized by photoluminescence spectroscopy and established aging characterization methods. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 109: 40–9.
369. Teyssède G, Tardieu G, Laurent C: Characterisation of crosslinked polyethylene materials by luminescence techniques. *Journal of Materials Science* 2002; 37: 1599–609.
370. George GA: Characterization of solid polymers by luminescence techniques. In: *POLYMER 85 'International Symposium on Characterization and Analysis of Polymers* 1985; p. 945–954.

371. Jacques P, Poller RC: Fluorescence of polyolefins—I. Effect of thermal degradation on fluorescent excitation and emission spectra. *European Polymer Journal* 1993; 29: 75–81.
372. Allen NS, Edge M: *Fundamentals of polymer degradation and stabilisation*. London, New York: Elsevier Applied Science 1992.
373. Torikai A: Photo- and radiation-induced degradation of synthetic polymers: Polymer structure and stability. *Angew. Makromol. Chemie* 1994; 216: 225–41.
374. Hülsmann P, Weiss K, Köhl M: Temperature-dependent water vapour and oxygen permeation through different polymeric materials used in photovoltaic-modules. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2014; 22: 415–21.
375. McIntosh KR, Powell NE, Norris AW, Cotsell JN, Ketola BM: The effect of damp-heat and UV aging tests on the optical properties of silicone and EVA encapsulants. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2011; 19: 294–300.
376. Ketola BM, Norris AW: The Role of Encapsulant Moisture Permeability in the Durability of Solar Photovoltaic Modules. In: *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2010*.
377. Zlatkevich L: *Luminescence techniques in solid-state polymer research*. New York: M. Dekker 1989.
378. Großer S, Gläser M, Brzuska C, Tänzer T, Schippel F, Hagendorf C: High-resolution Optical and Electro-optical Microscopy for PV-modules. *Energy Procedia* 2014; 55: 451–5.
379. Meyer S, Timmel S, Richter S, et al.: Silver nanoparticles cause snail trails in photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2014; 121: 171–5.
380. Rutschmann I, Matz MD: Unlocking the secret of snail trails. *Photon International* 2012: 114–25.
381. Bauer J, Naumann V, Großer S, Hagendorf C, Schütze M, Breitenstein O: On the mechanism of potential-induced degradation in crystalline silicon solar cells. *Phys. Status Solidi RRL* 2012; 6: 331–3.
382. Fairgrieve SP, MacCallum JR: Diffusion-controlled oxidation of polymers: A mathematical model. *Polymer Degradation and Stability* 1985; 11: 251–65.
383. Rincon-Rubio LM, Fayolle B, Audouin L, Verdu J: A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 2001; 74: 177–88.
384. Rincon-Rubio LM, Colin X, Audouin L, Verdu J: A Theoretical Model for the Diffusion-Limited Thermal Oxidation of Elastomers at Medium Temperatures. *Rubber Chemistry and Technology* 2003; 76: 460–82.
385. François-Heude A, Richaud E, Guinault A, Desnoux E, Colin X: Impact of oxygen transport properties on polypropylene thermal oxidation, part 1: Effect of oxygen solubility. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015; 132: n/a-n/a.
386. Clough RL, Gillen KT: Combined environment aging effects: Radiation-thermal degradation of polyvinylchloride and polyethylene. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1981; 19: 2041–51.
387. Hintersteiner I: EVA Folien. e-mail 2014.

Anhang

A.1 Zusätzliche Daten zu Kapitel 4

A.1.1 Intensität auf Modulskala

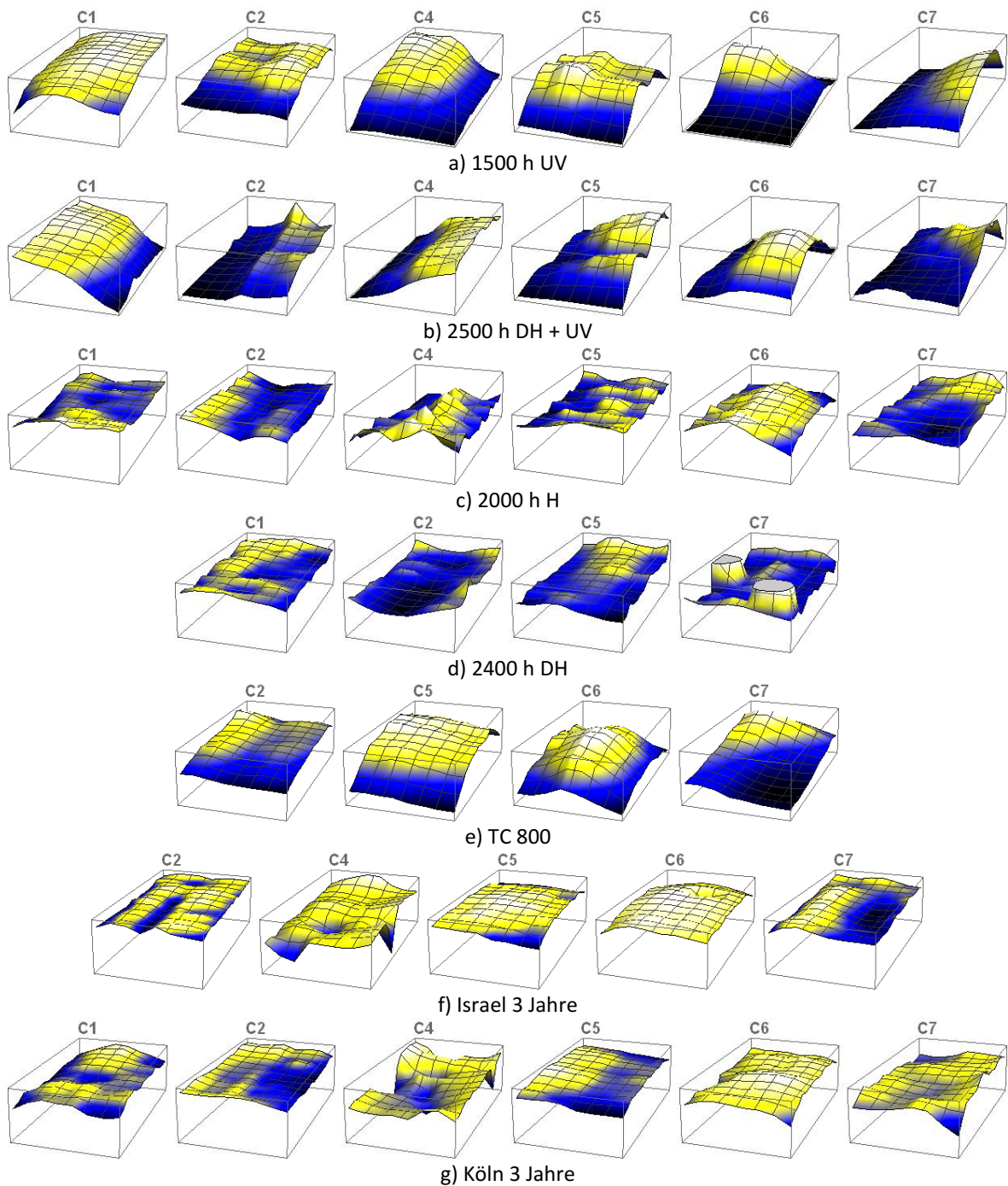


Abbildung 161: Verteilung der relativen Lumineszenzintensität auf Modulskala, jeweils auf der Mitte der Zellen ermittelt und auf ein einheitliches Seitenverhältnis skaliert. Die Intensität (Z-Achse) aller Diagramme beginnt bei 0.

A.1.2 Korrelationskoeffizienten und Datenbasis zur Korrelation verschiedener Hersteller

Tabelle 16: Korrelationskoeffizienten zu Abbildung 67.

	C2	C3	C4	C5	C6	C7
C2	1,00	-0,42	0,36	0,16	0,30	-0,03
C3	-0,42	1,00	0,87	0,51	0,56	0,74
C4	0,36	0,87	1,00	0,75	0,95	0,49
C5	0,16	0,51	0,75	1,00	0,94	0,94
C6	0,30	0,56	0,95	0,94	1,00	0,69
C7	-0,03	0,74	0,49	0,94	0,69	1,00

Tabelle 17: Anzahl der Datenpunkte aus denen eine Korrelation der EAL berechnet wurde.

	C2	C3	C4	C5	C6	C7
C2	10	4	9	9	9	10
C3	4	6	4	6	6	4
C4	9	4	9	8	9	9
C5	9	6	8	16	14	9
C6	9	6	9	14	15	9
C7	10	4	9	9	9	10

Tabelle 18: Korrelationskoeffizienten zu Abbildung 73.

	C2	C3	C4	C5	C6	C7
C2	1,00	0,99	-0,77	-0,72	-0,80	-0,79
C3	0,99	1,00	-0,70	0,81	0,76	-0,72
C4	-0,77	-0,70	1,00	1,00	1,00	1,00
C5	-0,72	0,81	1,00	1,00	0,98	0,99
C6	-0,80	0,76	1,00	0,98	1,00	1,00
C7	-0,79	-0,72	1,00	0,99	1,00	1,00

Tabelle 19: Anzahl der Datenpunkte aus denen eine Korrelation der Breite der Randbereiche berechnet wurde.

TOL	C1	C3	C4	C5	C6	C7
C1	3	3	3	3	3	3
C3	3	7	3	7	7	3
C4	3	3	3	3	3	3
C5	3	7	3	7	7	3
C6	3	7	3	7	7	3
C7	3	3	3	3	3	3

A.2 Zusätzliche Daten zu Kapitel 5

A.2.1 Spektrale Intensitätsverteilung

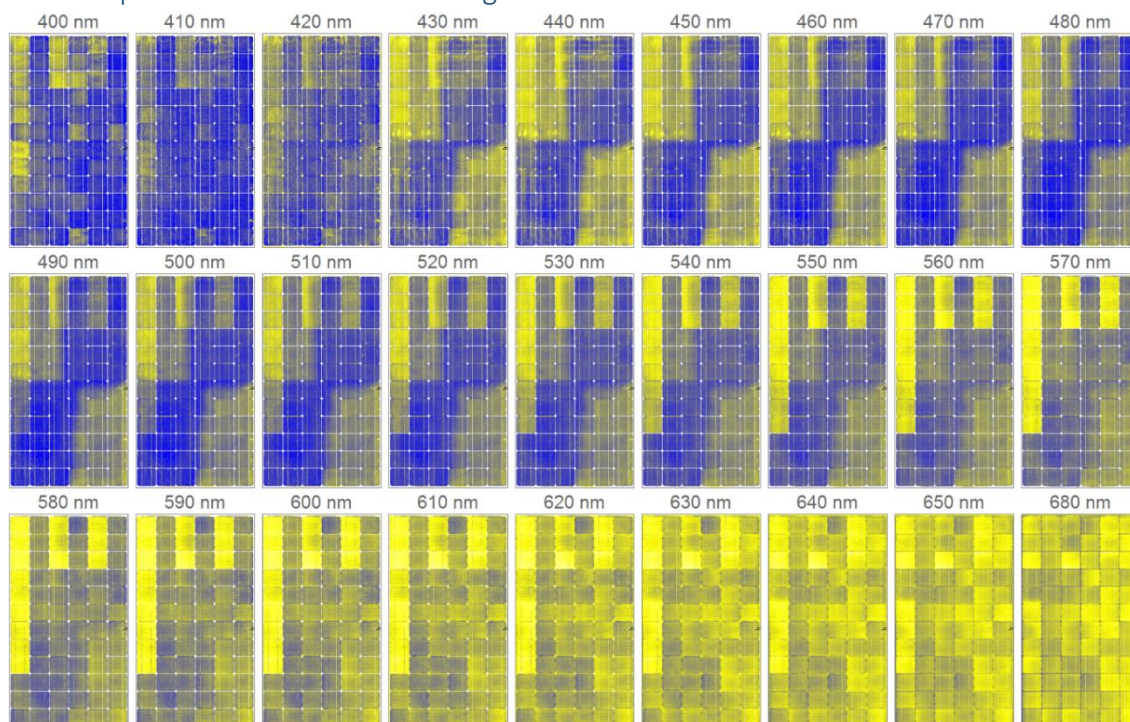


Abbildung 162: Lumineszenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen von 400 nm bis 680 nm, bei Messung senkrecht zur Probe. Die Intensitätsskala wurde gleitend auf den Intensitätsmittelwert bei der jeweiligen Wellenlänge angepasst.

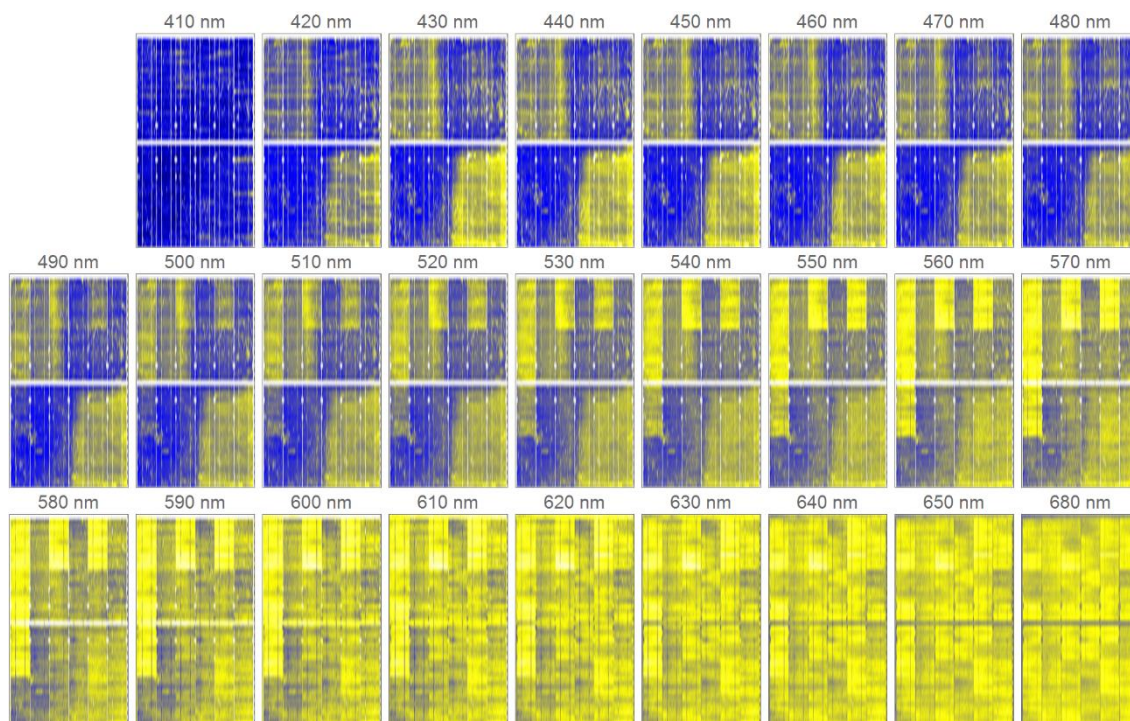


Abbildung 163: Lumineszenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen von 410 nm bis 680 nm, bei senkrechter Messung mit dem 400 nm Langpassfilter. Die Intensitätsskala wurde gleitend auf den Intensitätsmittelwert bei der jeweiligen Wellenlänge angepasst.

A.3 Zusätzliche Daten zu Kapitel 6

A.3.1 Zeitliche Veränderung der Intensitätsverteilung

Alle Bilder wurden jeweils auf den Mittelwert der Gesamtintensität normiert.

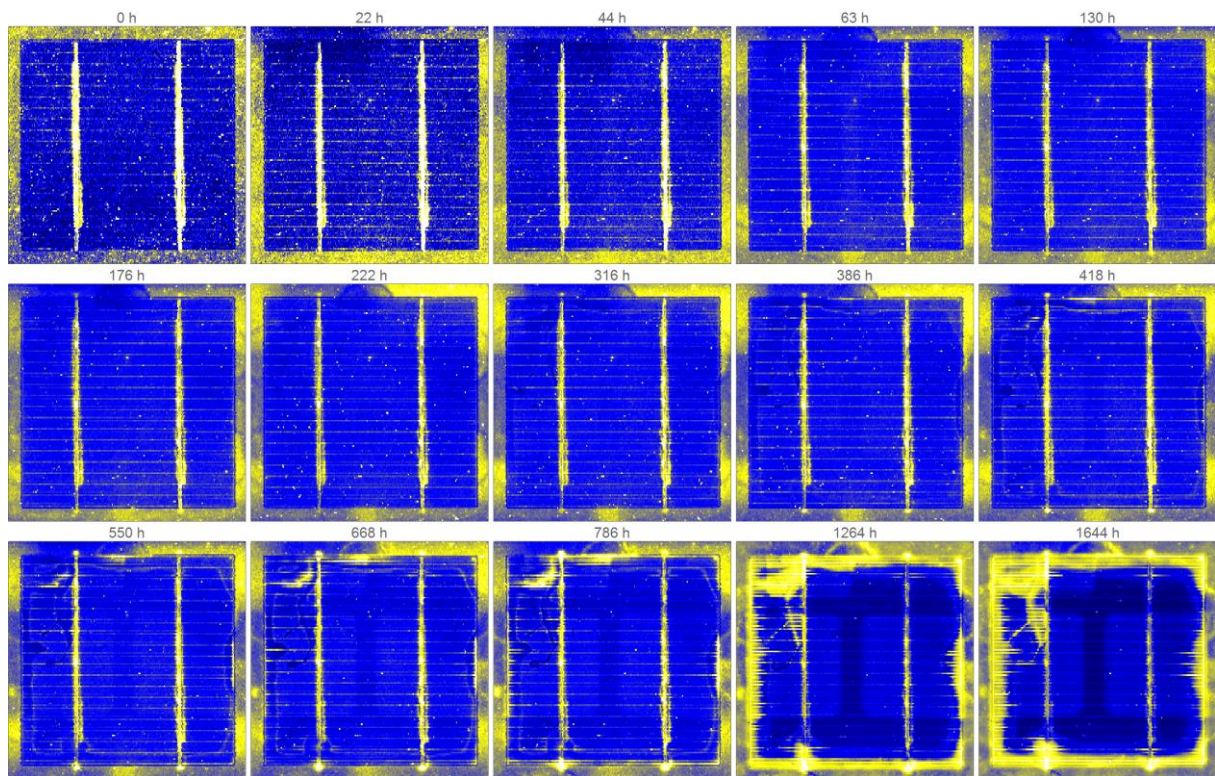


Abbildung 164: Gesamtintensität des Moduls P1 zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.

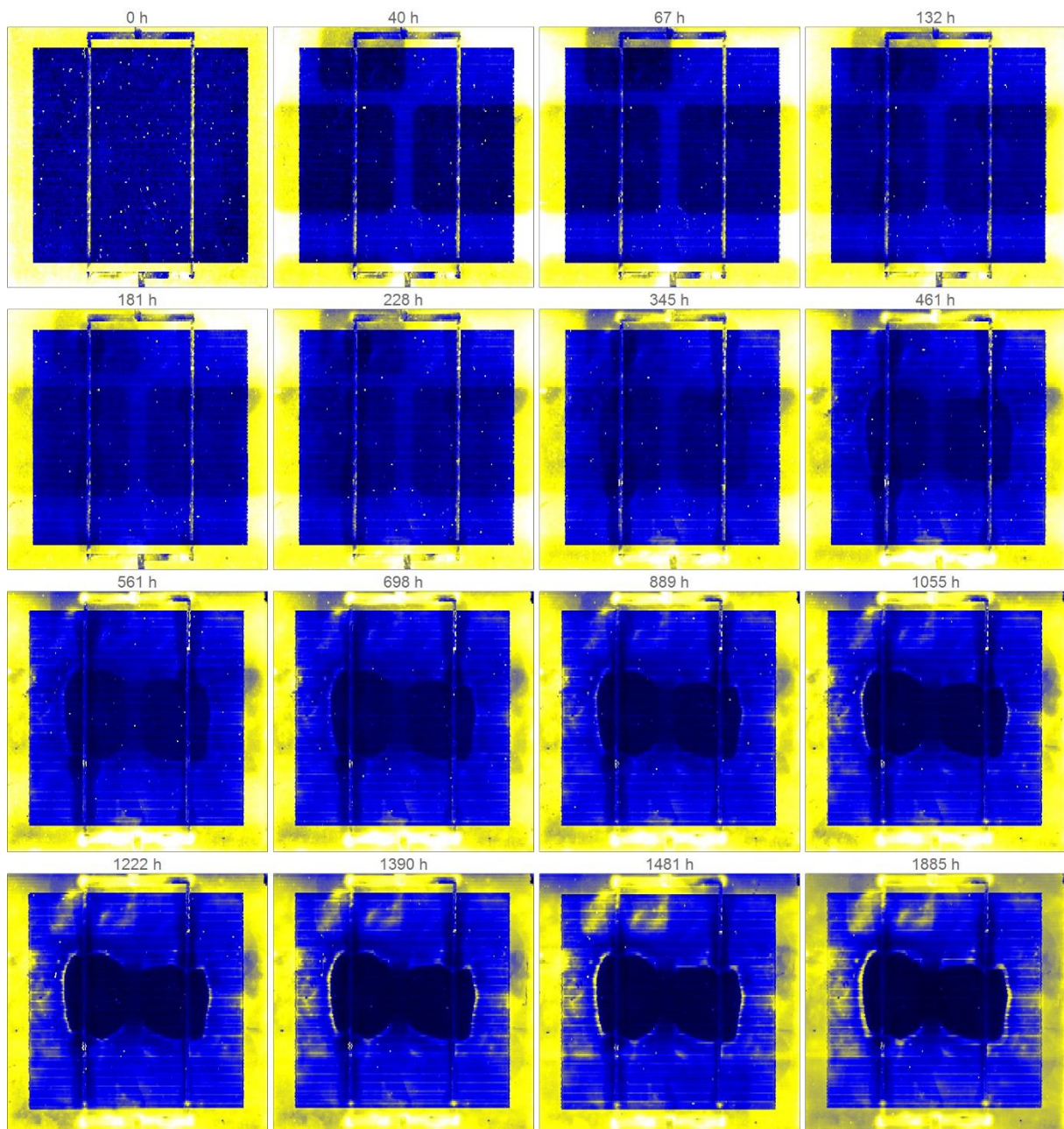


Abbildung 165: Gesamtintensität des Moduls P2 zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.

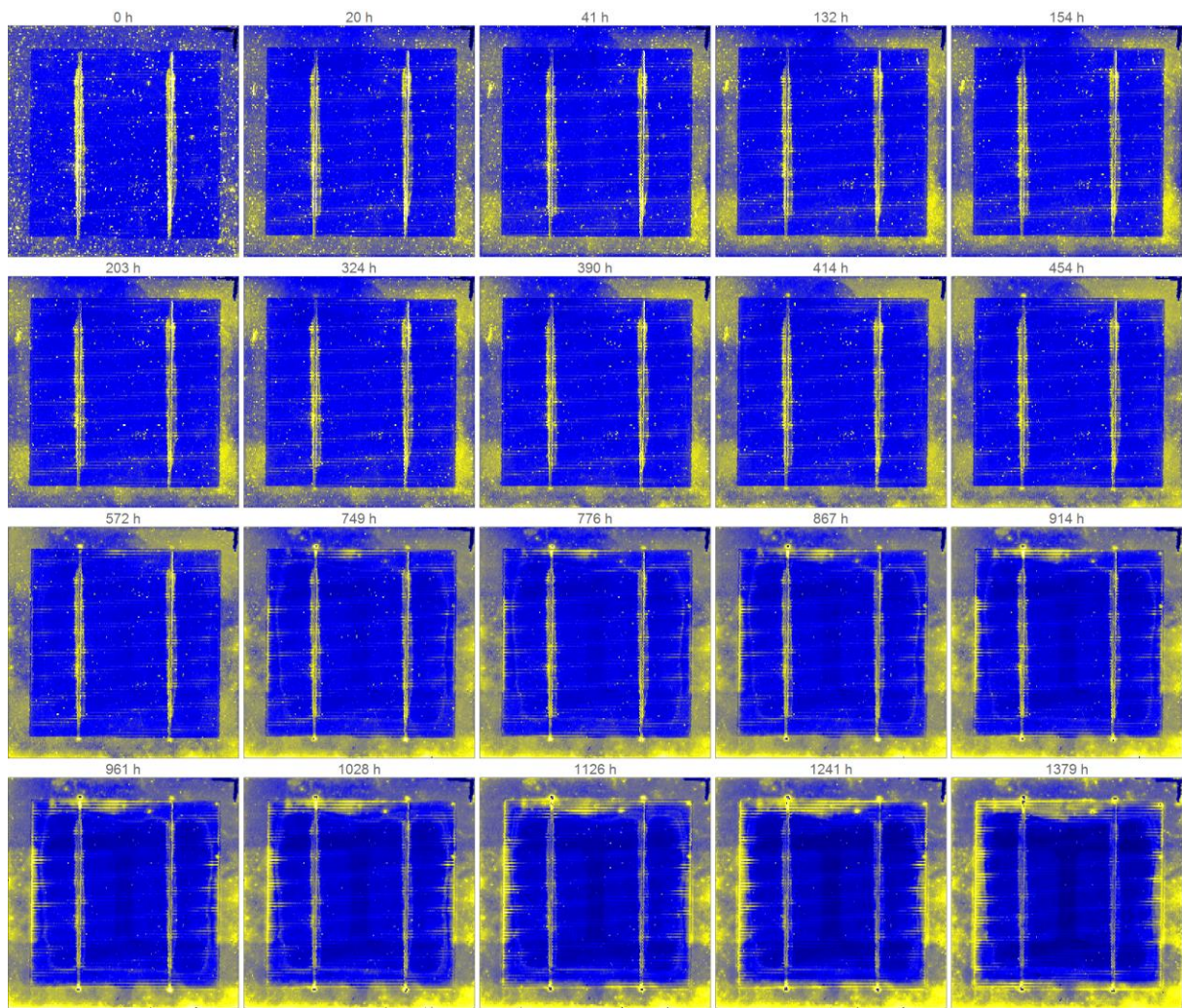


Abbildung 166: Gesamtintensität des Moduls P3 (8,2 mW) zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.

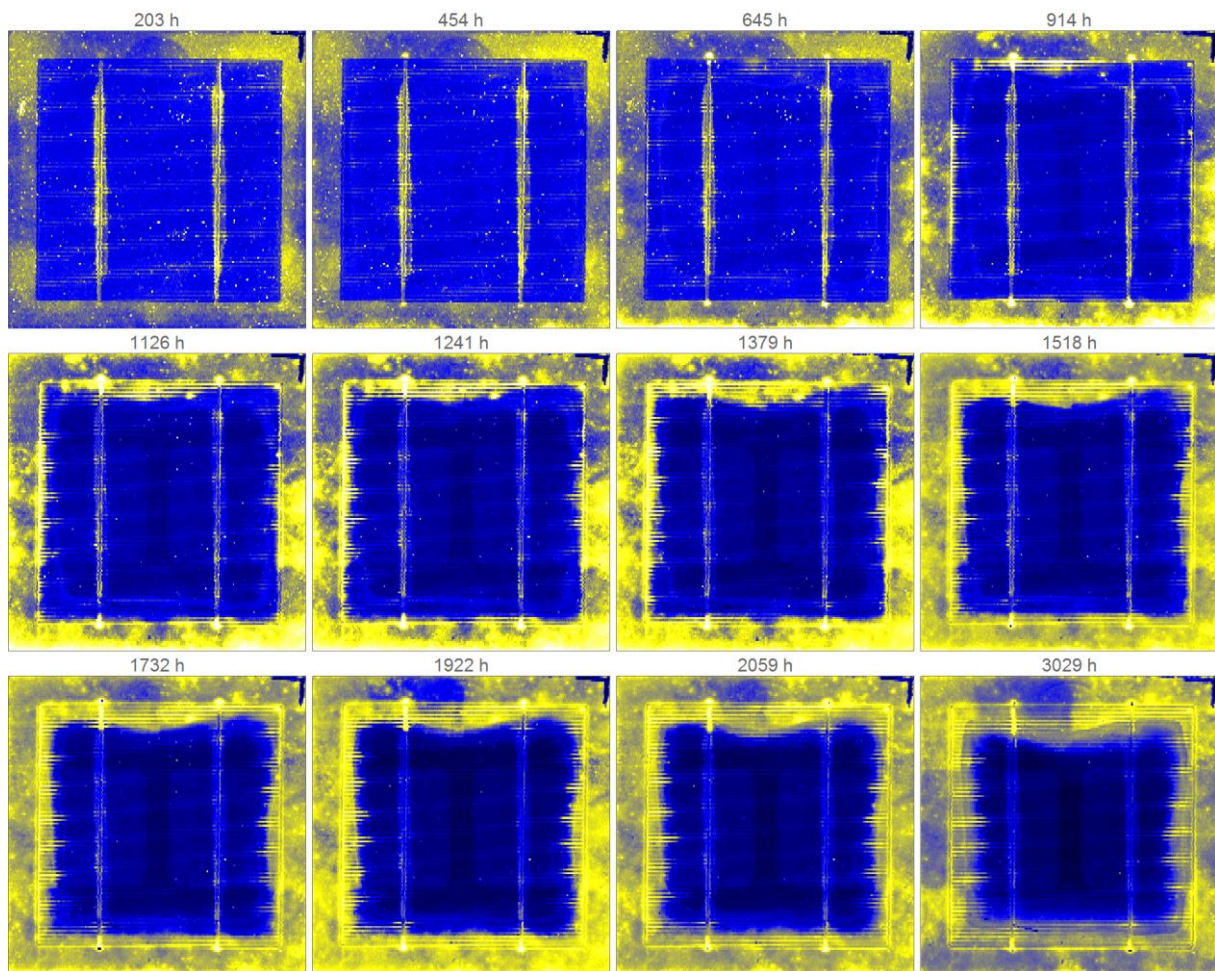


Abbildung 167: Gesamtintensität des Moduls P3 (3,7 mW) zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.

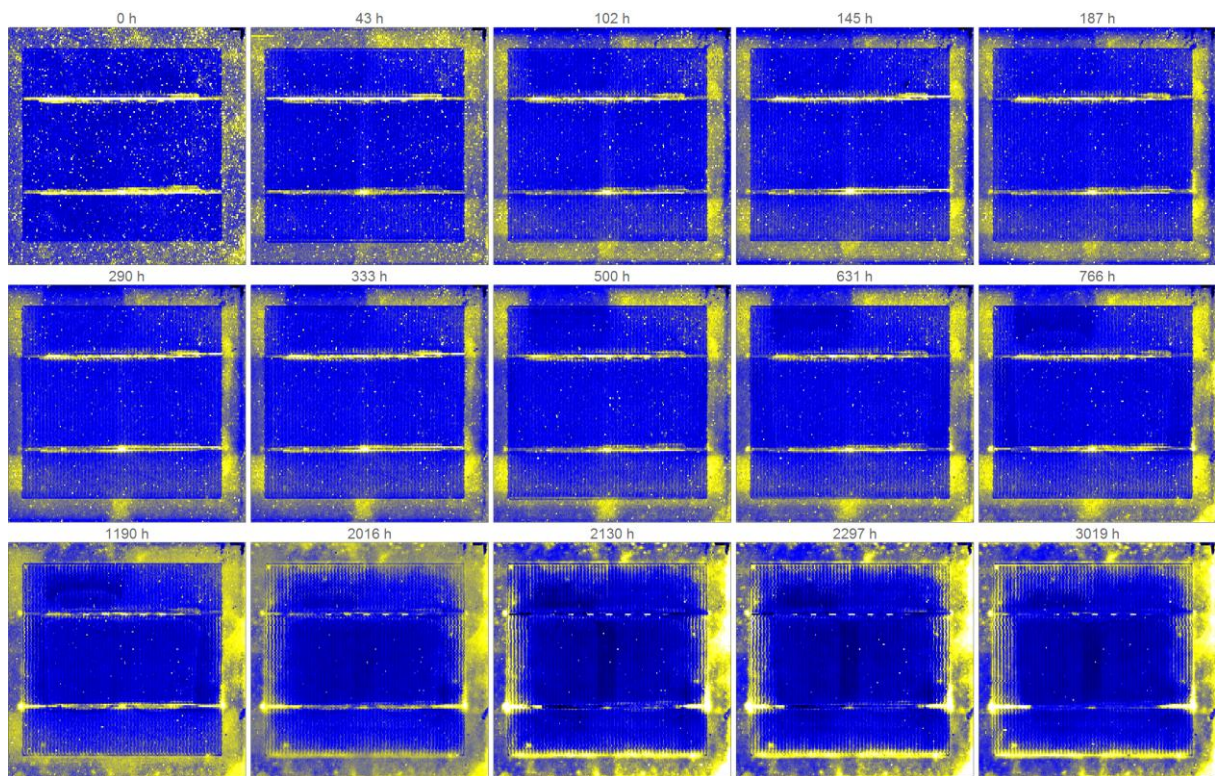


Abbildung 168: Gesamtintensität des Moduls P4 zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.

A.3.2 Ortsabhängige Veränderung spektraler Eigenschaften

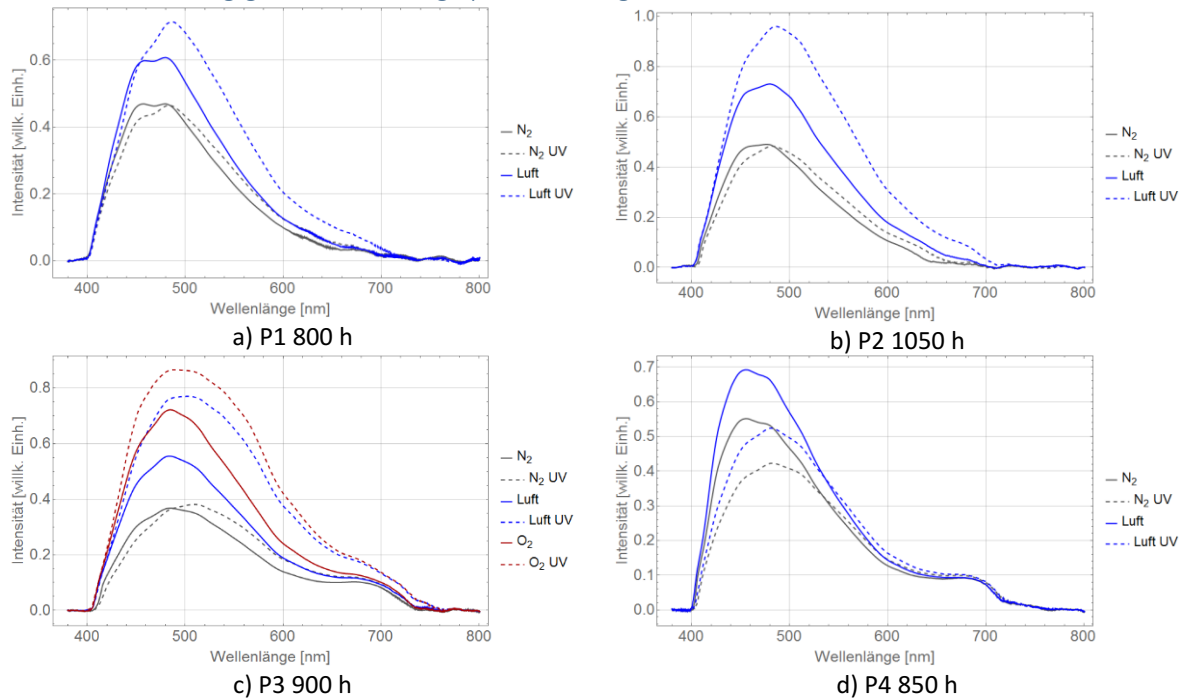


Abbildung 169: Linearitätskorrigierte Spektren der Bereiche mit Feuchte des Moduls P1, sowie für Probe P3 zusätzlich der O_2 -Bereich.

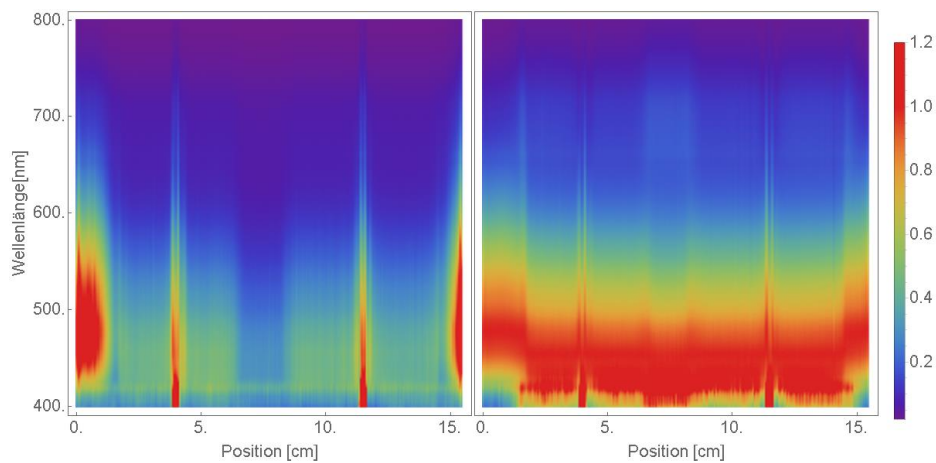


Abbildung 170: Modul P1 mit dem Hamamatsu Spektrometer gemessen, Entlang der Zeile Luft- N_2 , mit UV.

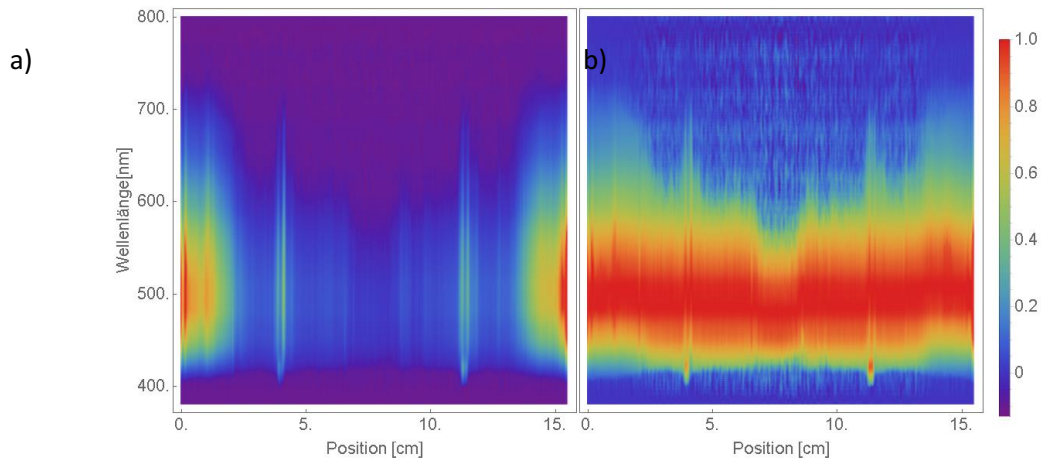


Abbildung 171: Modul P3, Entlang der Zeile Luft- N_2 , mit UV.

a)

viii
b)

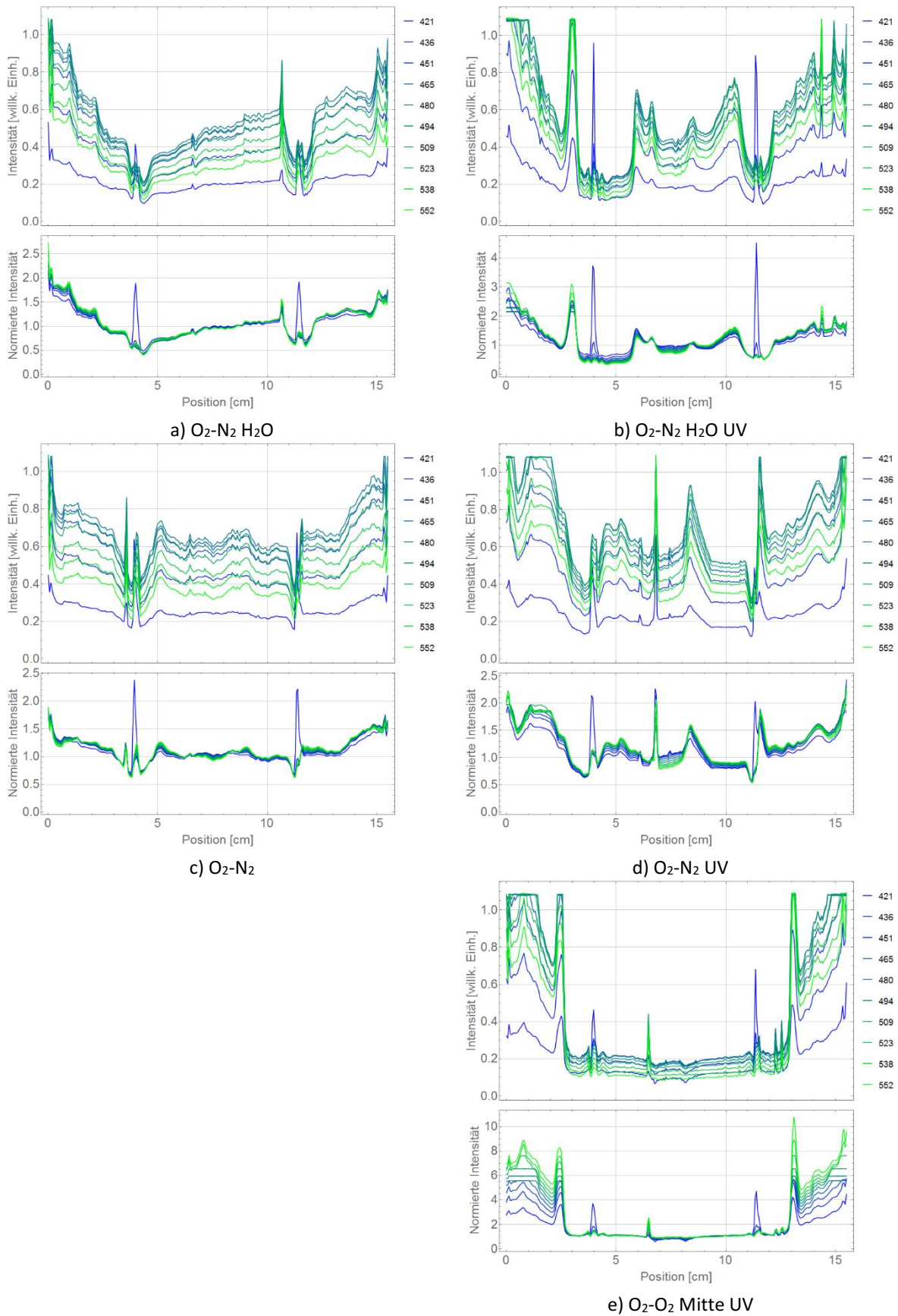


Abbildung 172: Intensitätsprofile bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer) für die verschiedenen Bereiche der Probe P2. Obere Diagramme: Absolute Intensität untere Diagramme: Auf den Mittelwert zwischen den Busbars normierte Intensität.

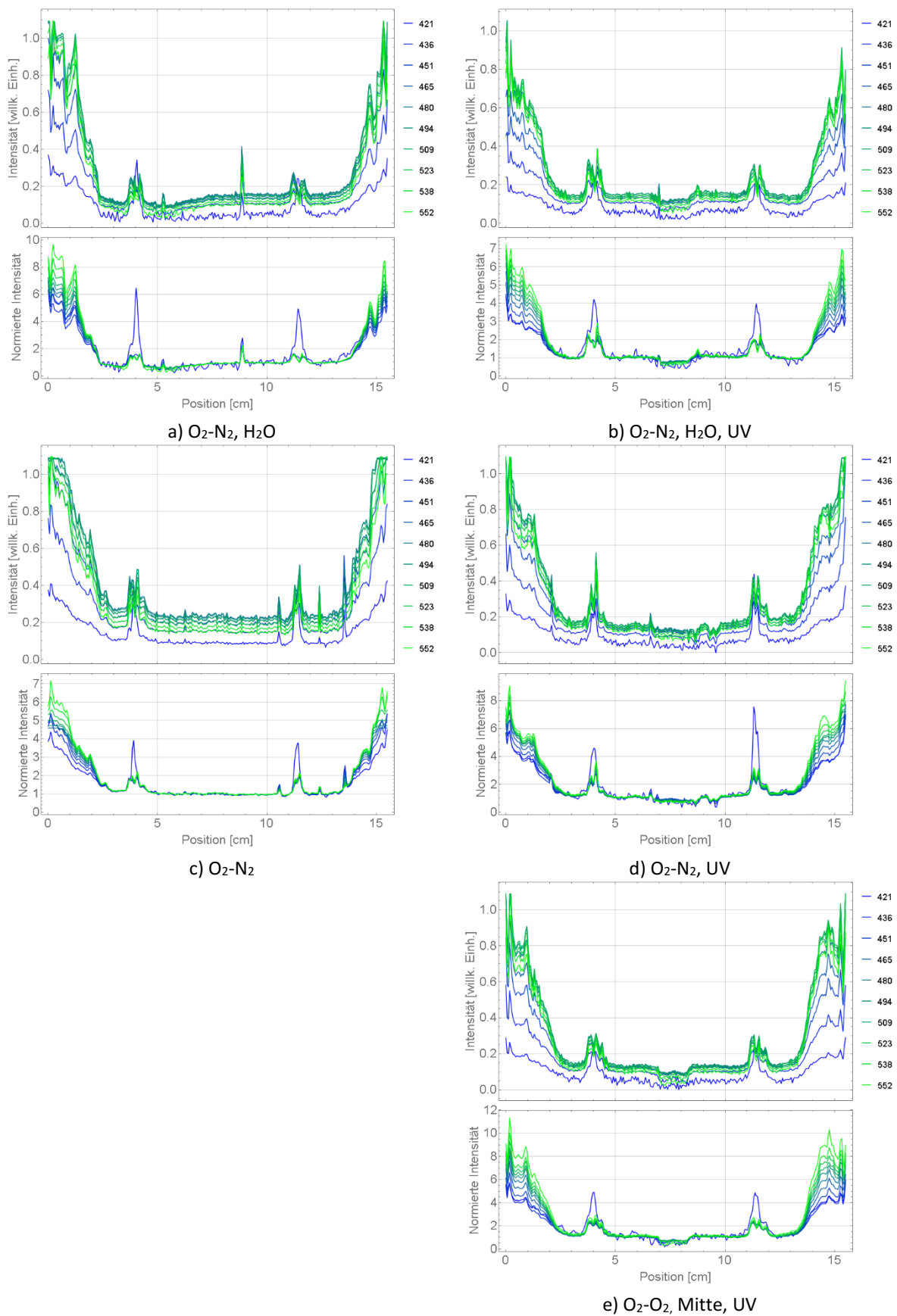


Abbildung 173: Intensitätsprofile bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer) für die verschiedenen Bereiche der Probe P3. Obere Diagramme: Absolute Intensität untere Diagramme: Auf den Mittelwert zwischen den Busbars normierte Intensität.

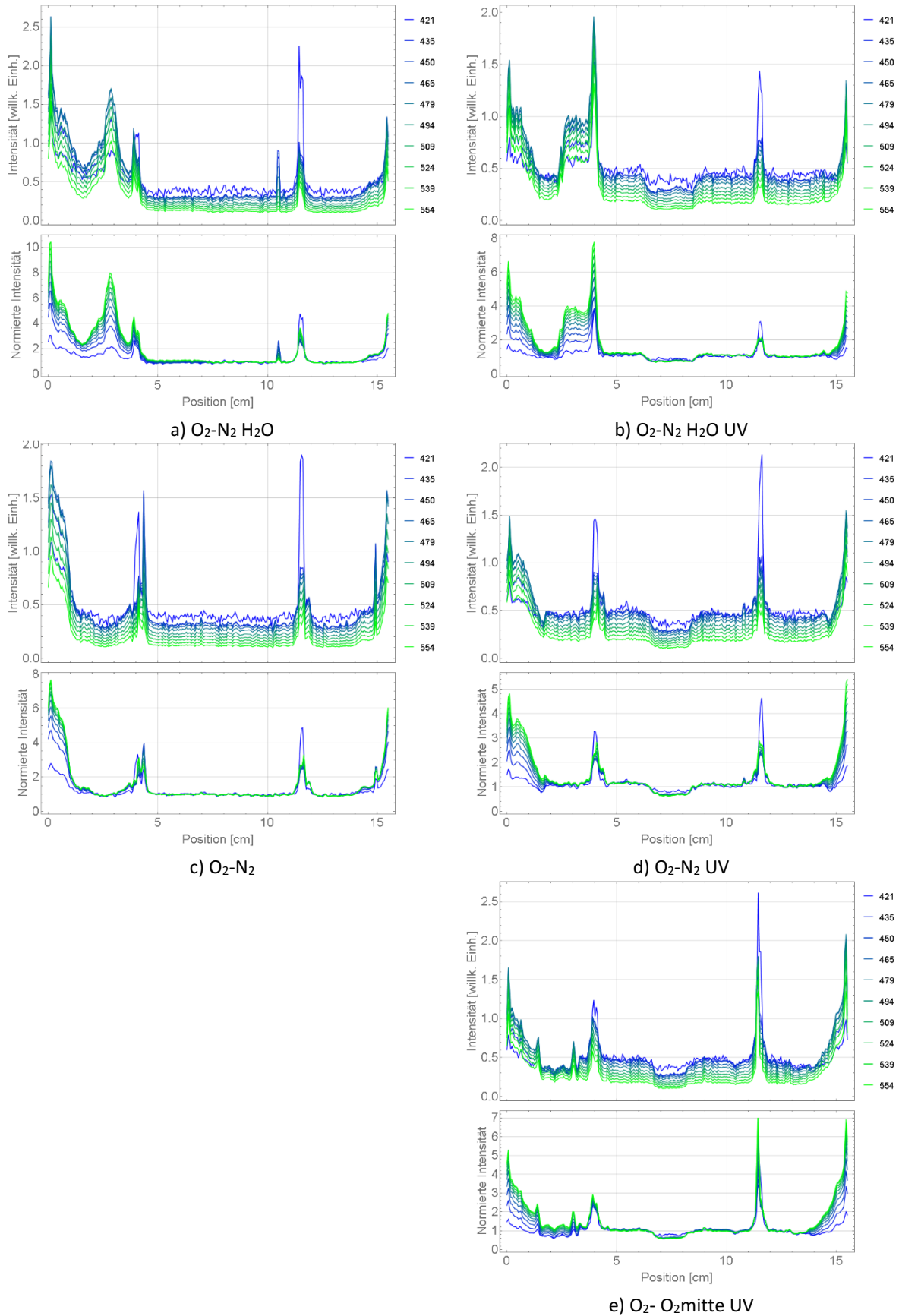


Abbildung 174: Intensitätsprofile bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer) für die verschiedenen Bereiche der Probe P1, gemessen mit dem Hamamatsu-Spektrometer im April 2014. Obere Diagramme: Absolute Intensität untere Diagramme: Auf den Mittelwert zwischen den Busbars normierte Intensität.

A.3.3 Zeitliche Veränderung der Lumineszenz am Zellrand

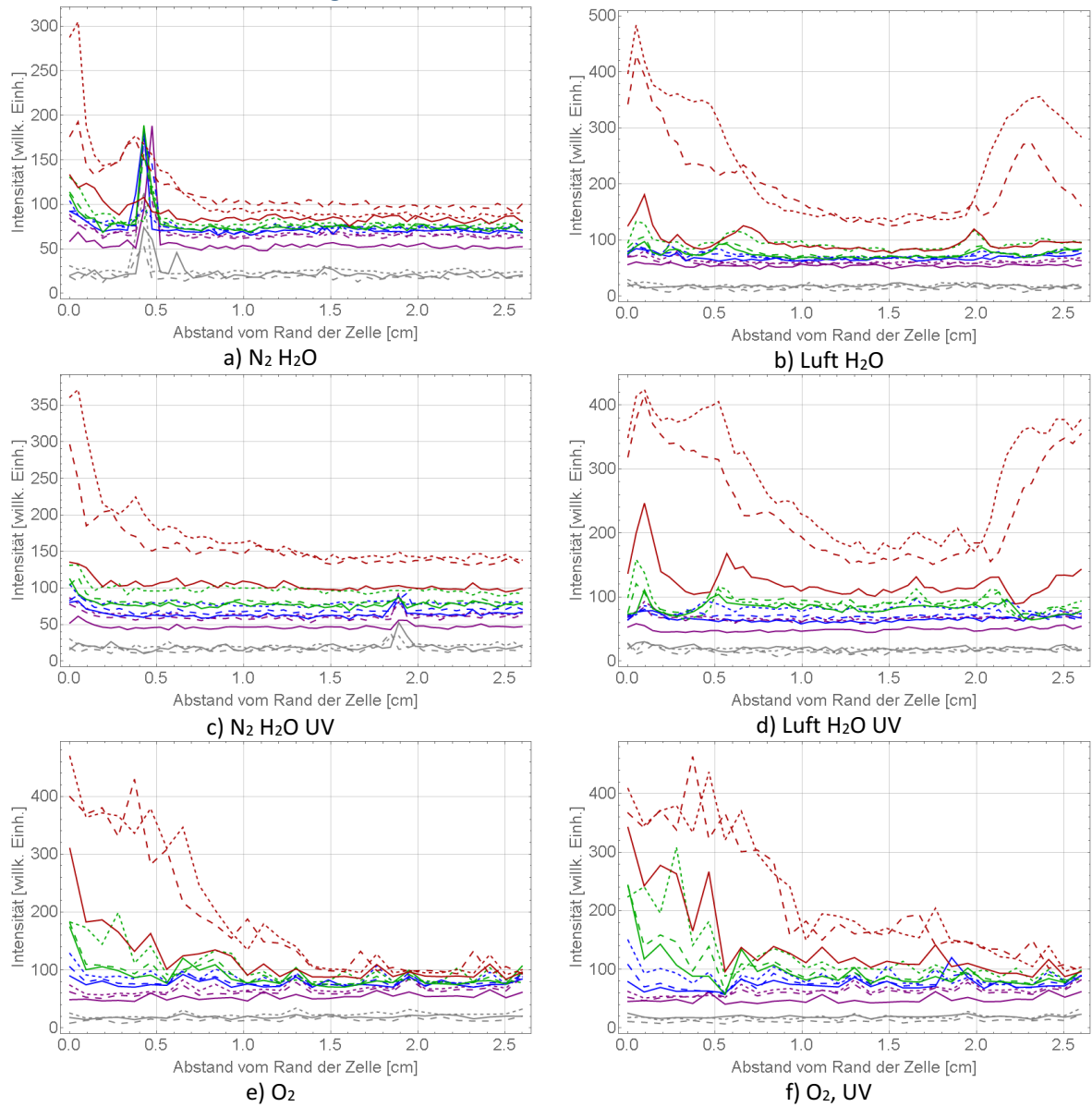
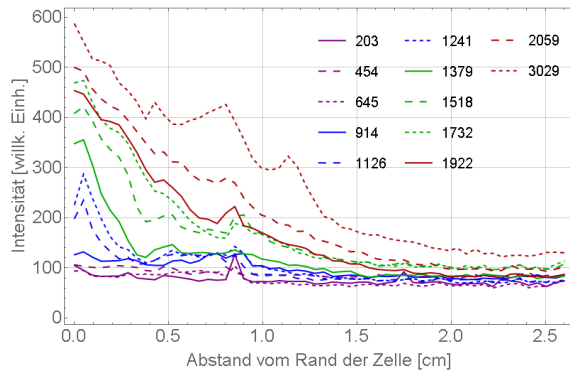
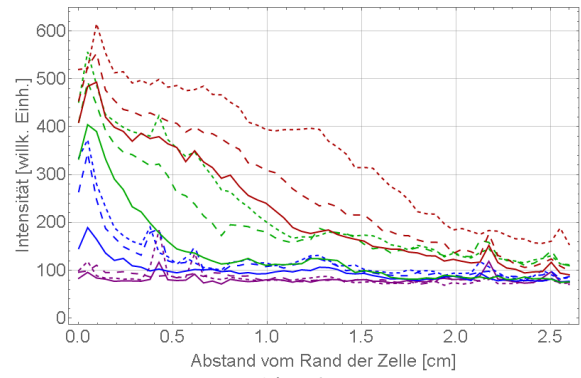


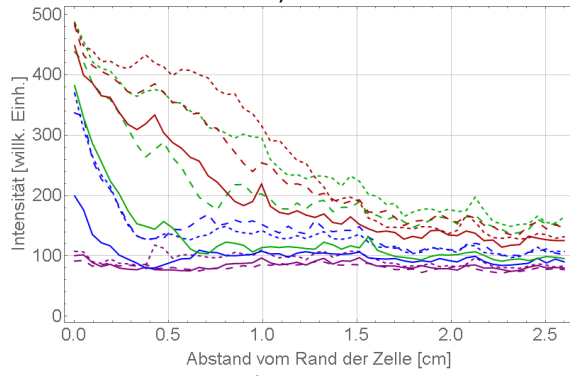
Abbildung 175: Profile der Gesamtintensität der Probe P1 am Rand der Zelle in verschiedenen Bereichen.



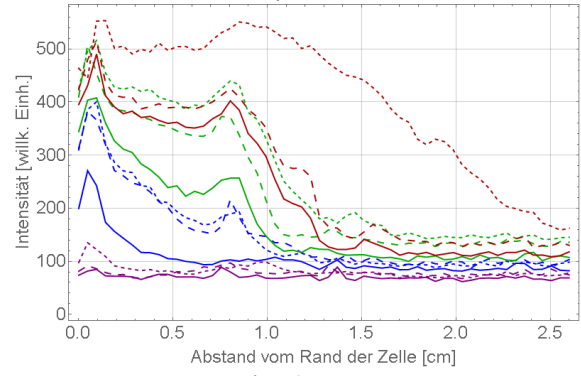
a) N₂



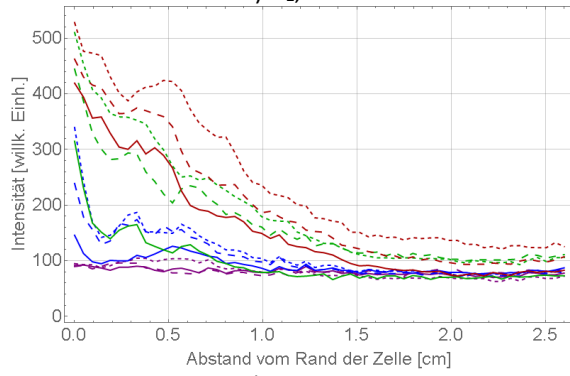
b) Luft



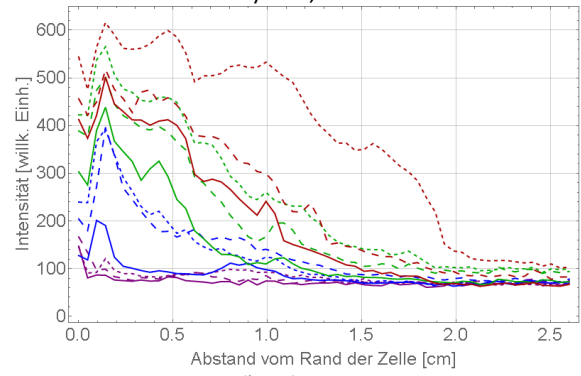
c) N₂, UV



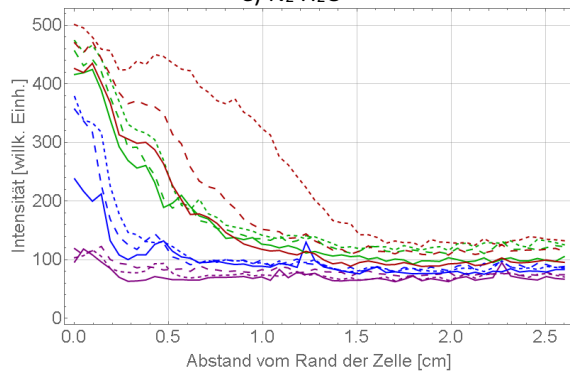
d) Luft, UV



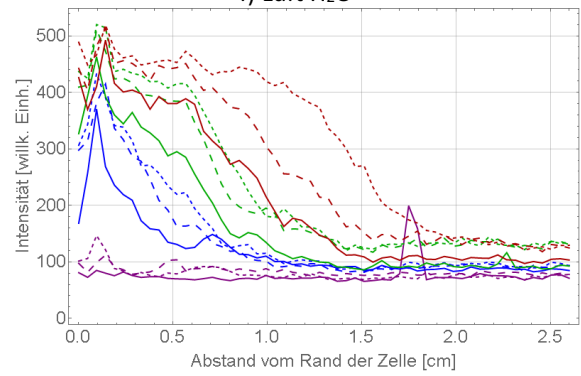
e) N₂ H₂O



f) Luft H₂O



g) N₂, H₂O, UV



h) Luft, H₂O, UV

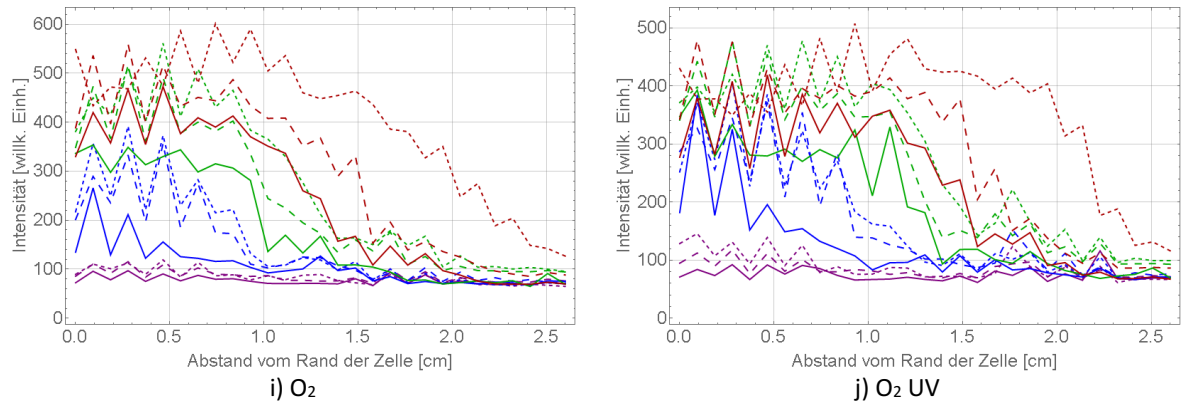


Abbildung 176: Profile der Gesamtintensität der Probe P3, am Rand der Zelle in verschiedenen Bereichen. Werte über ca. 400 willk. Einh. sind aufgrund von Sättigungseffekten des Spektrometers verzerrt.

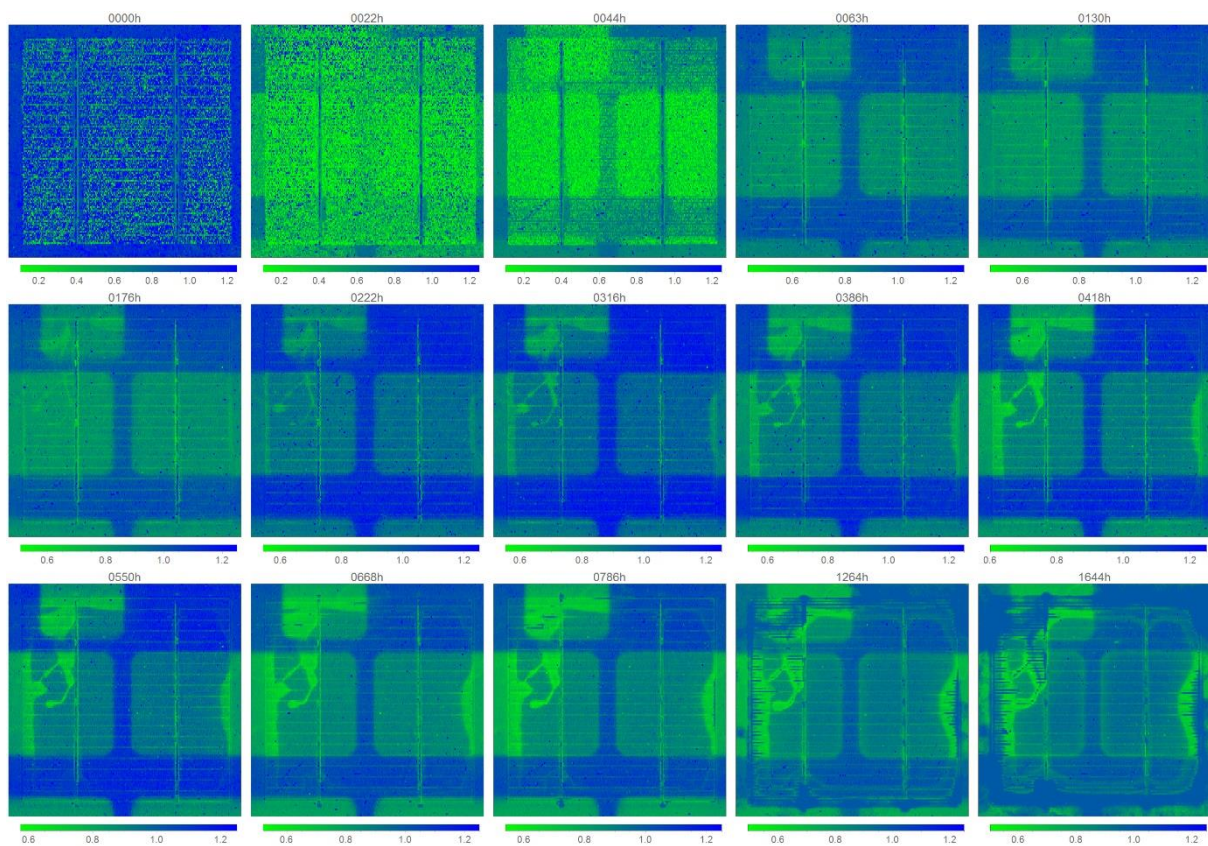


Abbildung 177: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm ($I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$) für die Probe P1 zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.

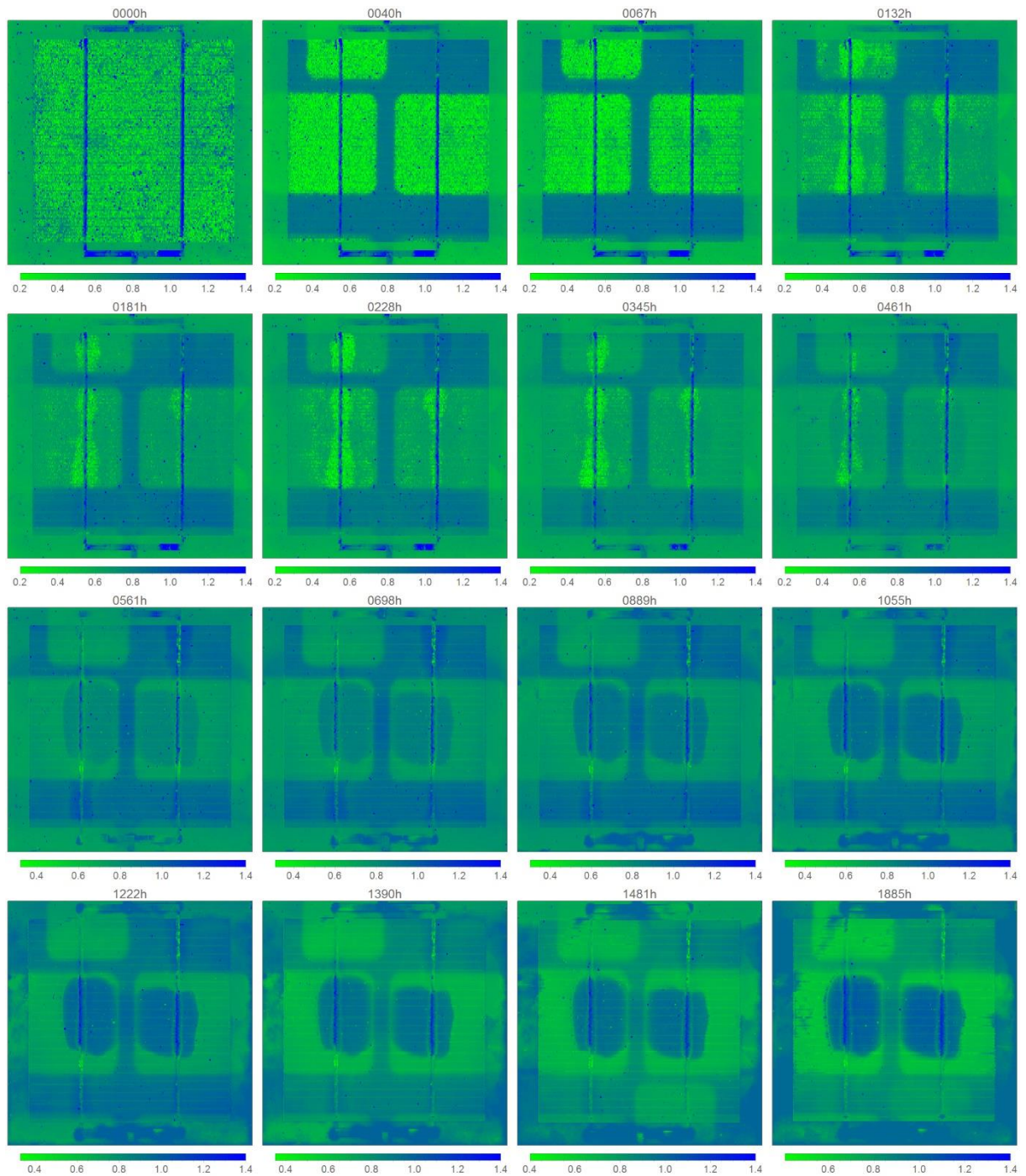


Abbildung 178: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm ($I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$) für die Probe P2 zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.

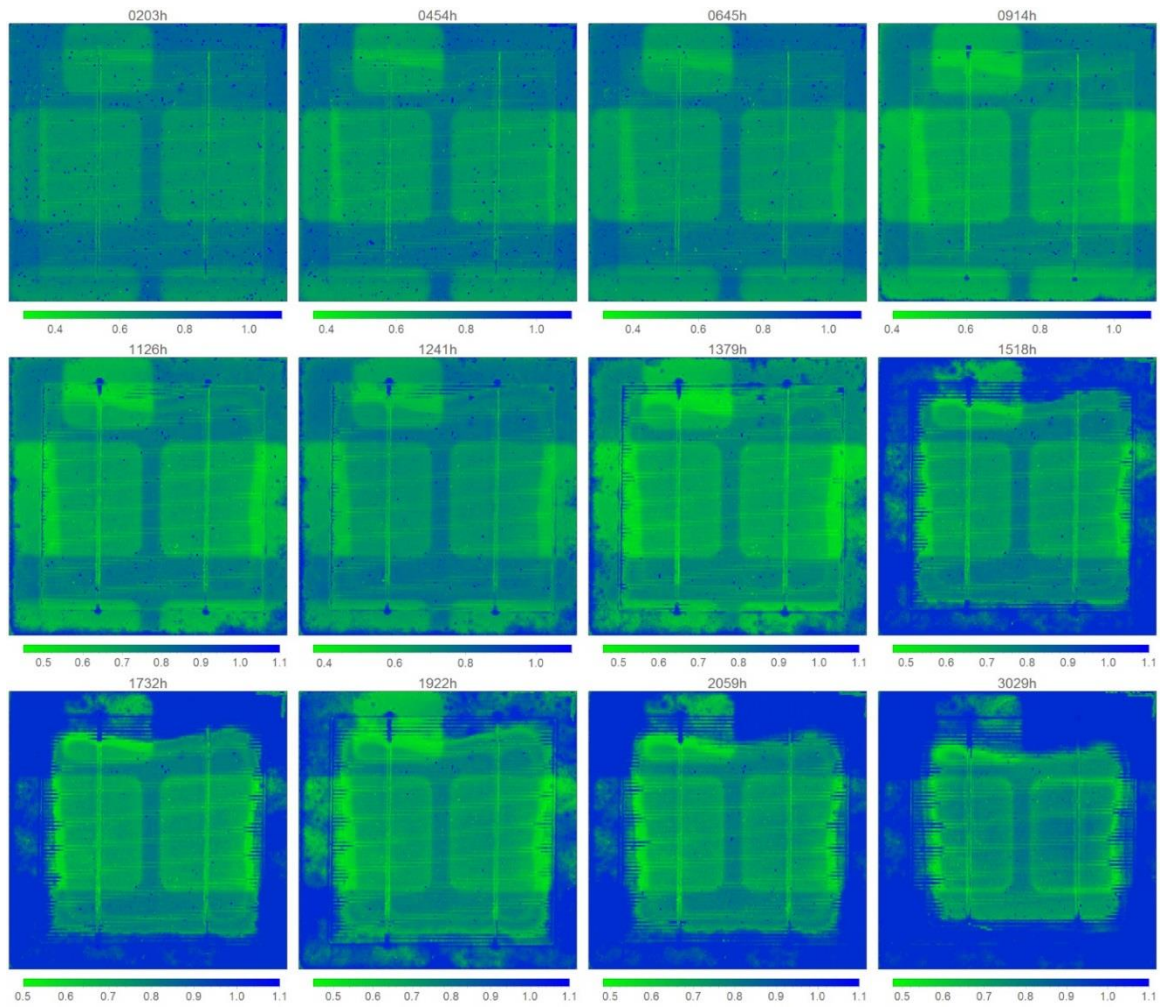


Abbildung 179: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm ($I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$) für die Probe P3 (3,7 mW Anregungsleistung) zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.

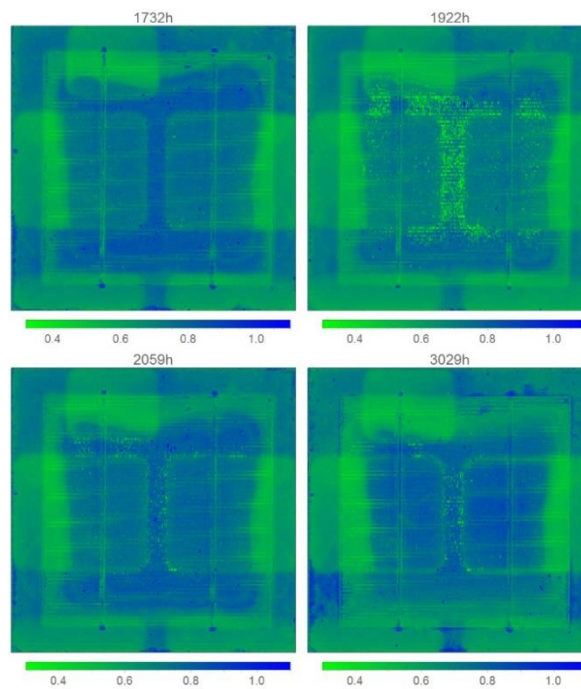


Abbildung 180: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm ($I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$) für die Probe P3 (1,5 mW Anregungsleistung) zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.

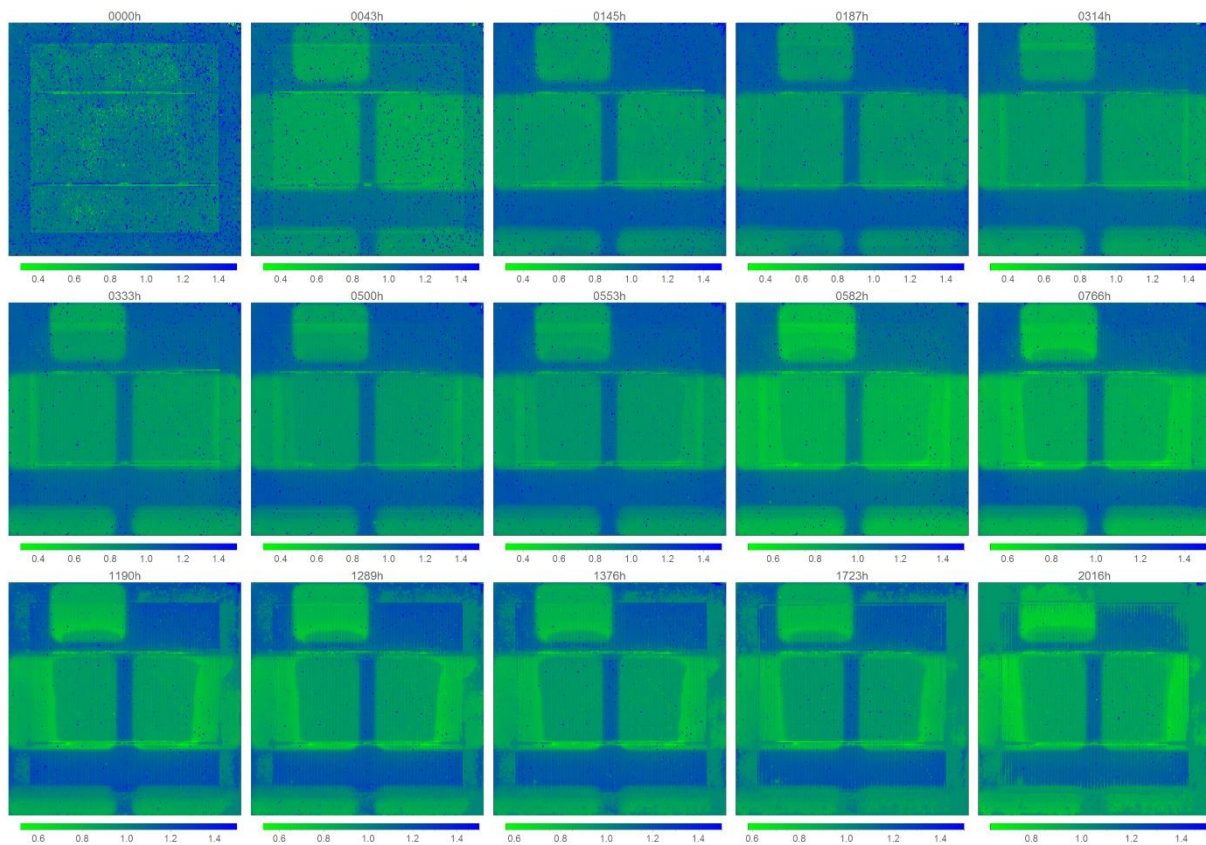


Abbildung 181: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm ($I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$) für die Probe P4 zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.

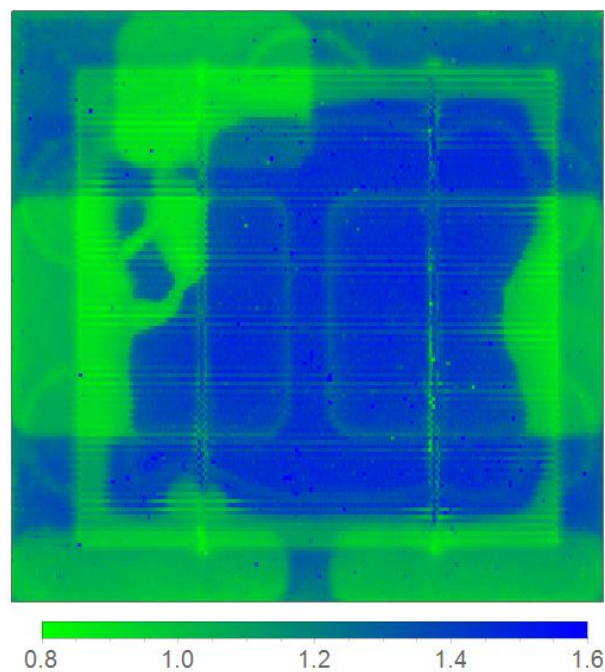


Abbildung 182: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm ($I_{440\text{nm}}/I_{500\text{nm}}$) für die Probe P1 nach 1650 h Alterung in der MFAK, gemessen mit dem Hamamatsu Spektrometer.

A.4 Zusätzliche Daten zu Kapitel 7

A.4.1 Lumineszenz

8.1.1.1 Spektren der ungealterten Module und des B-UV Moduls

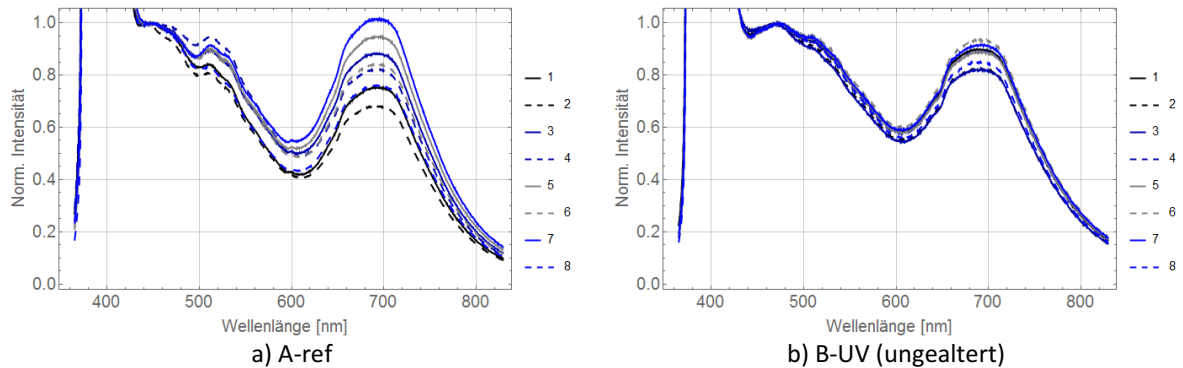


Abbildung 183: Auf das Maximum im Bereich 450-600 nm normierte Lumineszenzspektren der ungealterten Module.

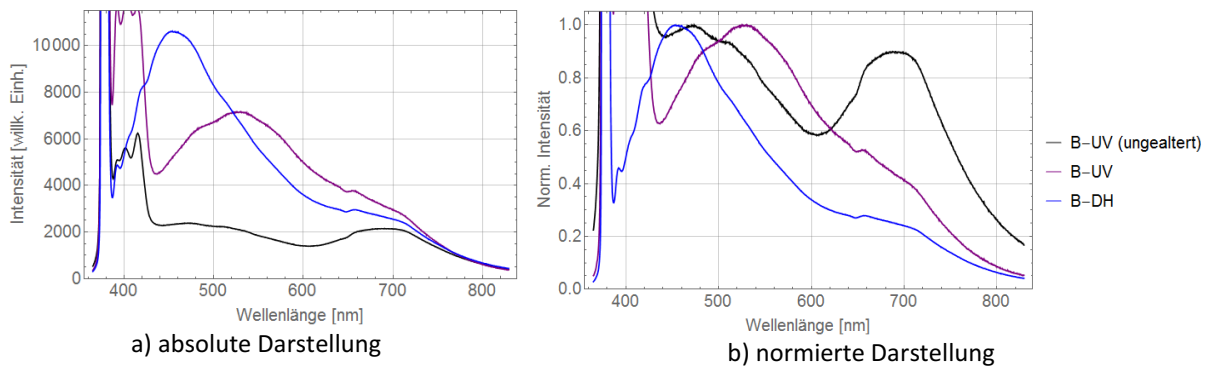


Abbildung 184: Lumineszenzspektren am Rand der Zelle des B-DH Moduls und des B-UV Moduls vor und nach der UV-Alterung (im lumineszenzarmen Randbereich des B-UV Moduls).

8.1.1.2 Intensitätsprofile bei verschiedenen Wellenlängen

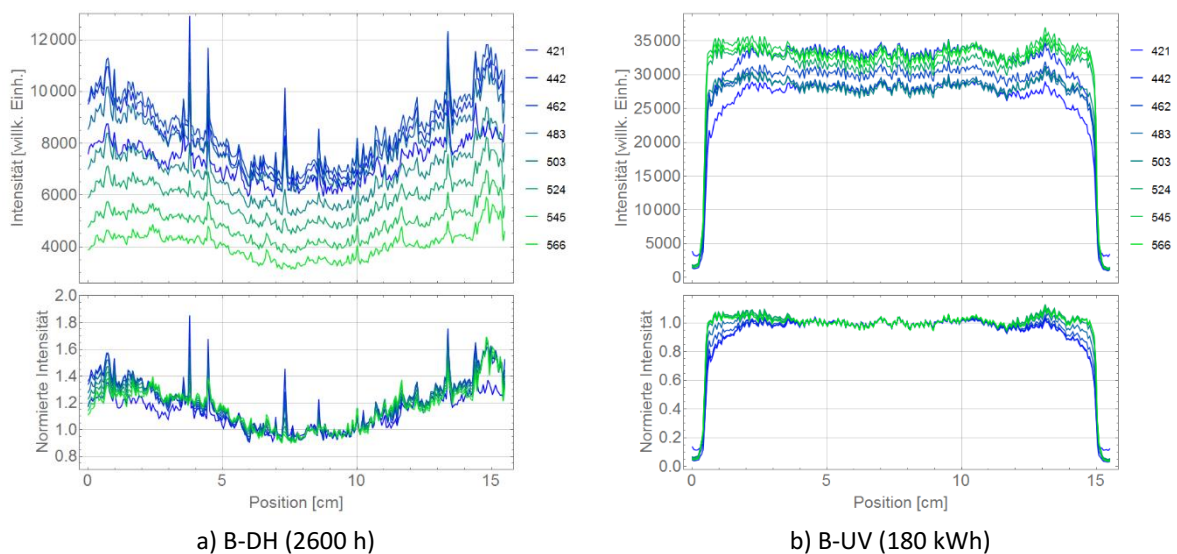


Abbildung 185: Intensitätsprofile entlang einer Zeile über der Zelle bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer).

A.4.2 DSC Messungen

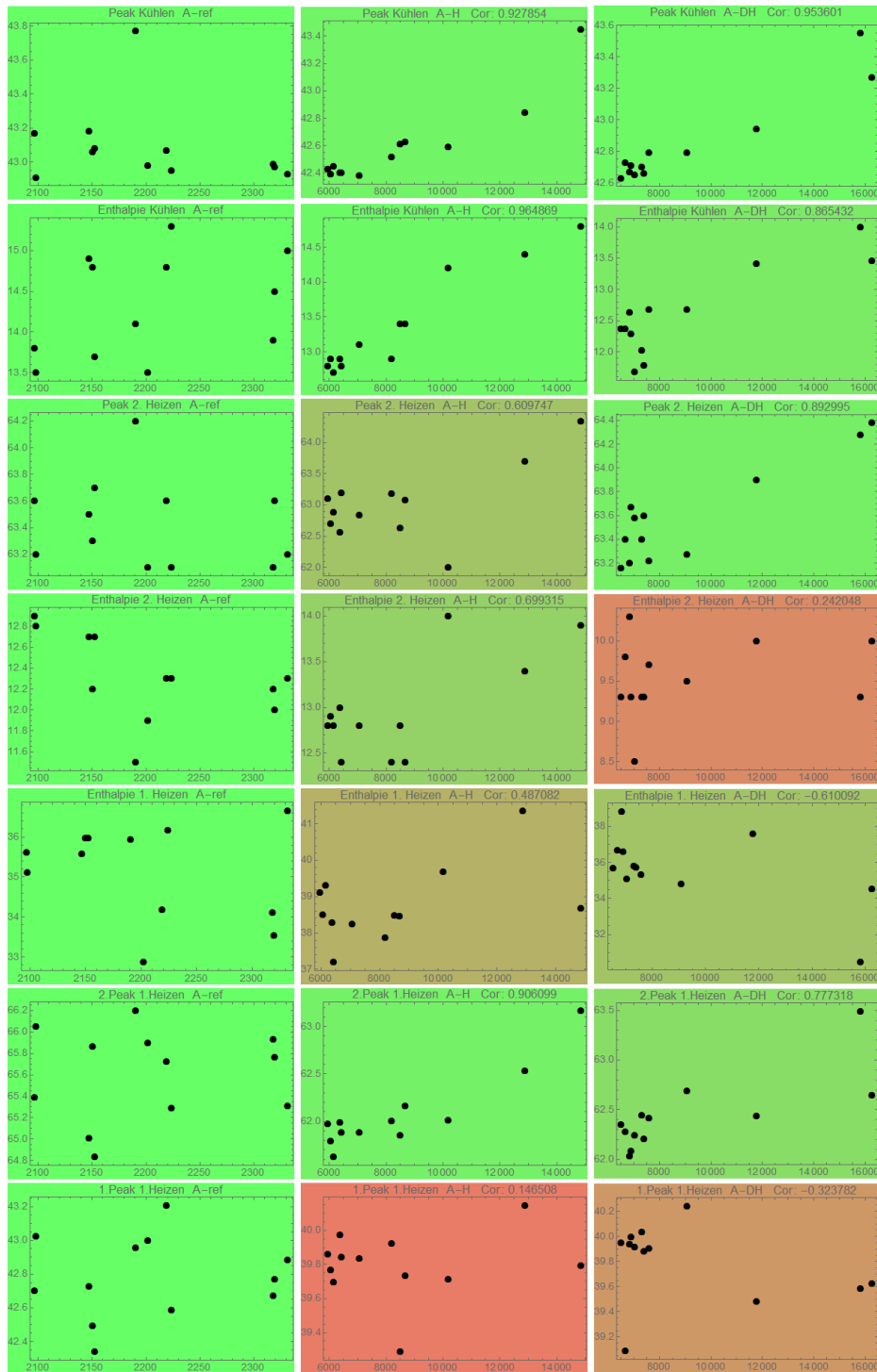


Abbildung 186: Korrelation der Parameter aus den DSC Messungen der A-Proben und der Lumineszenzintensität, die Grafiken sind Farbig auf einer Skala von Rot zu Grün mit dem Korrelationskoeffizienten hinterlegt. Die Daten der Referenzproben weisen keine signifikante Ortsabhängigkeit auf.



Abbildung 187: Ortsabhängige Darstellung der Parameter aus den DSC Messungen und der Lumineszenz der A-Proben, auf einen Mittelwert von 0 und Standardabweichung 1 normiert. Blau: DSC-Parameter, Gelb: Lumineszenzintensität.

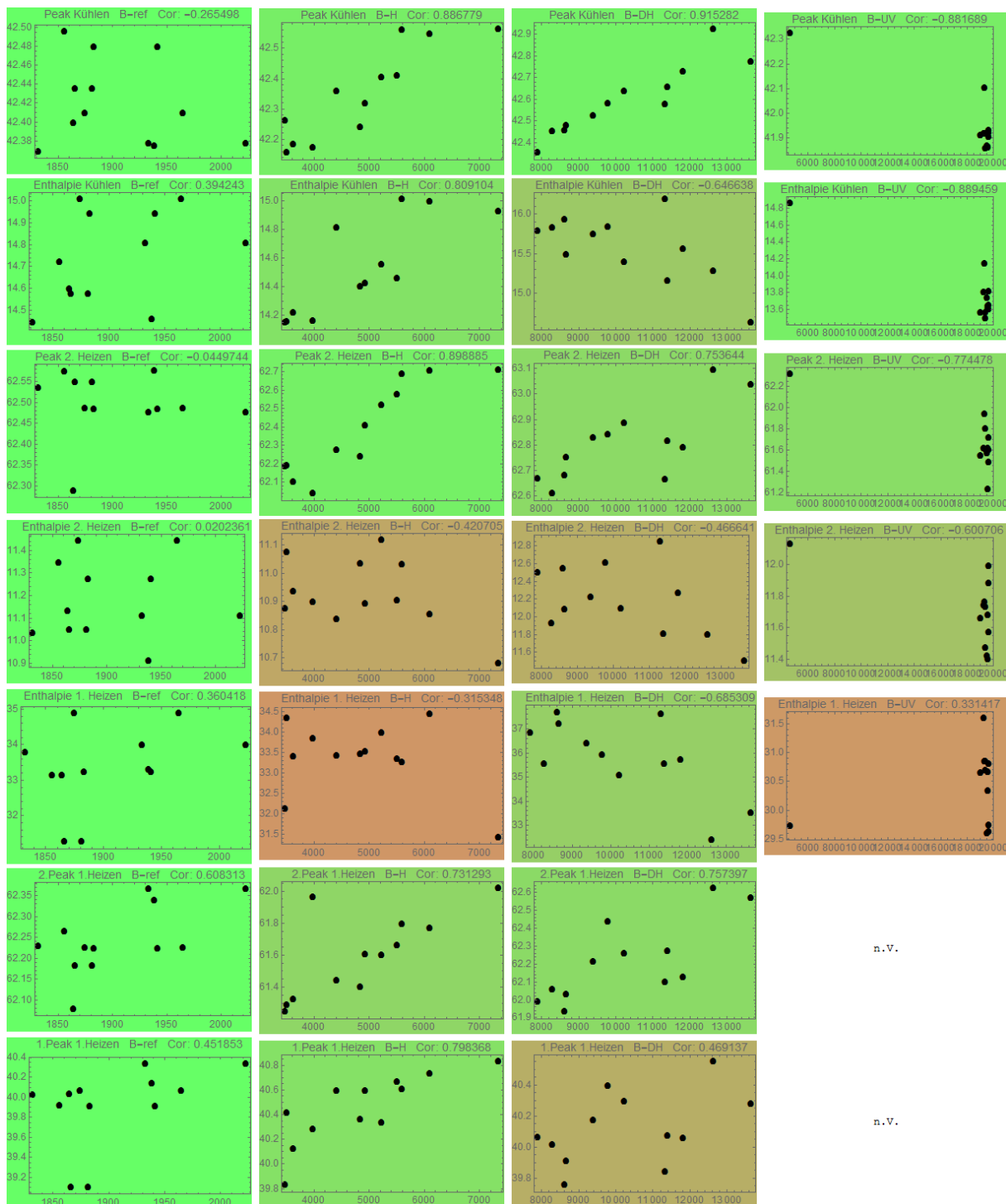


Abbildung 188: Korrelation der Parameter aus den DSC Messungen der B-Proben und der Lumineszenzintensität, die Grafiken sind Farbig auf einer Skala von Rot zu Grün mit dem Korrelationskoeffizienten hinterlegt. Die Daten der Referenzproben weisen keine signifikante Ortsabhängigkeit auf.

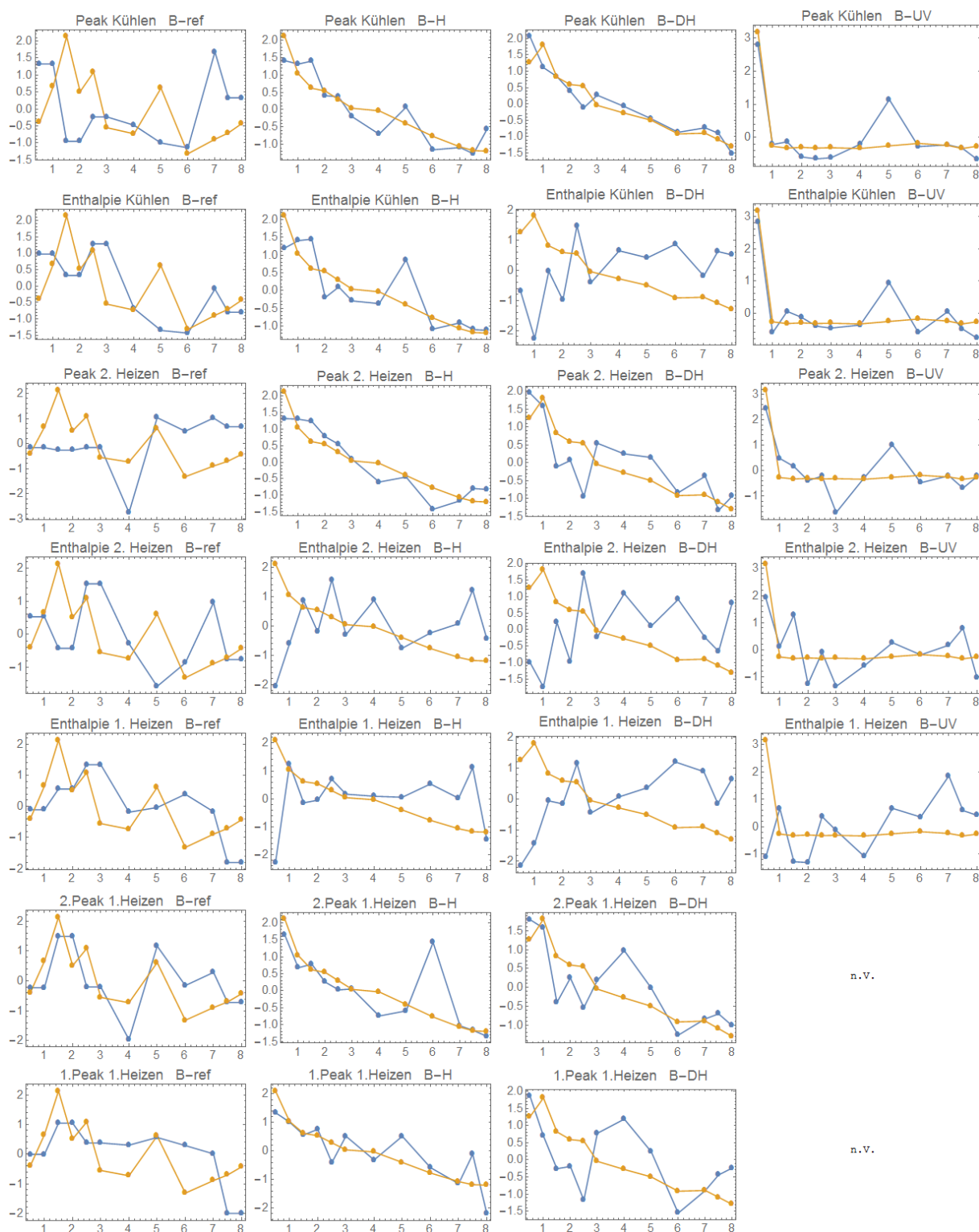


Abbildung 189: Ortsabhängige Darstellung der Parameter aus den DSC Messungen und der Lumineszenz der B-Proben, auf einen Mittelwert von 0 und Standardabweichung 1 normiert. Blau: DSC-Parameter, Gelb: Lumineszenzintensität. Das Vorzeichen der Lumineszenz der B-UV-Probe wurde umgekehrt.

A.4.3 ATR Spektren

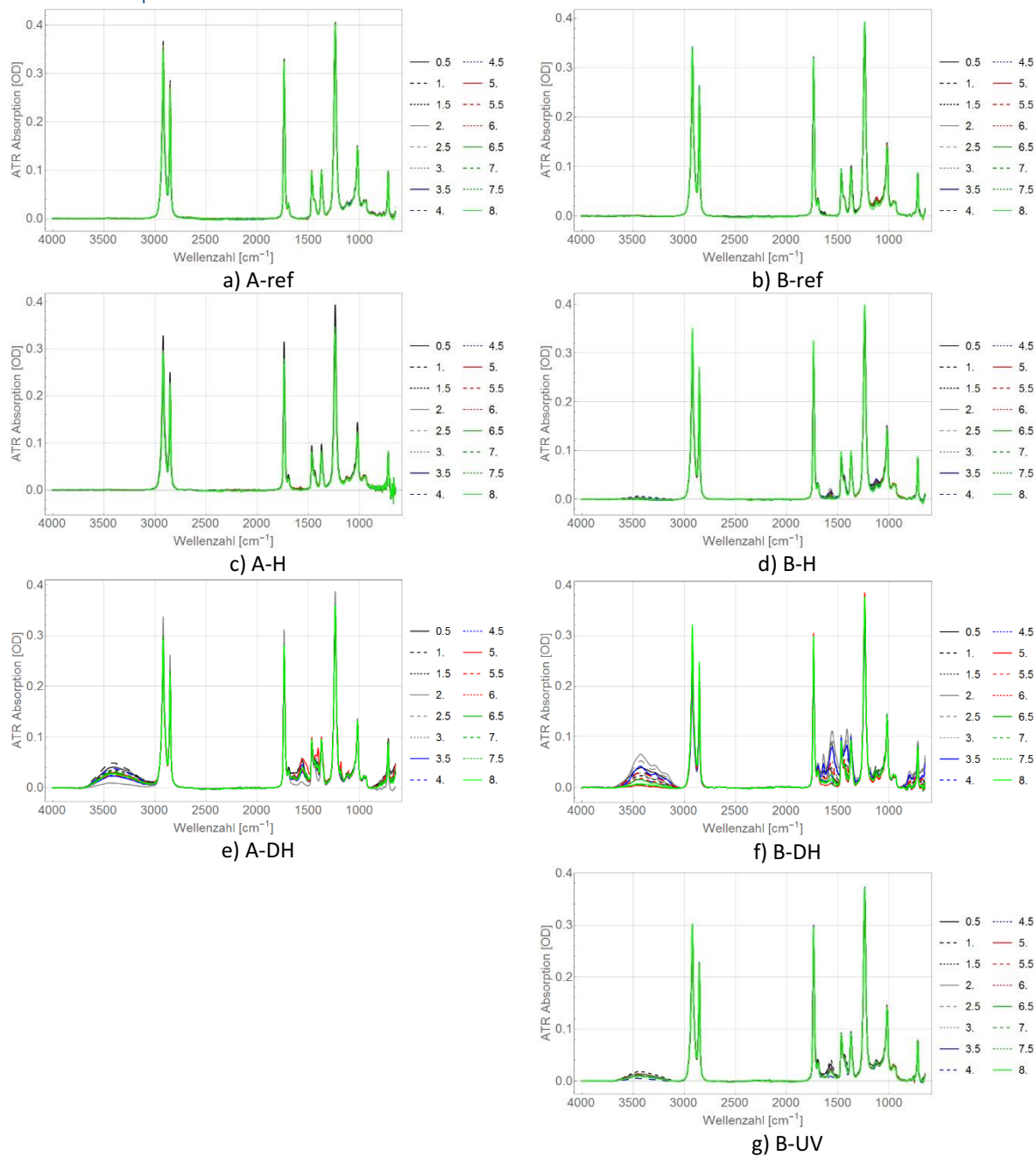


Abbildung 190: Übersicht der ATR Spektren aller A und B Module.

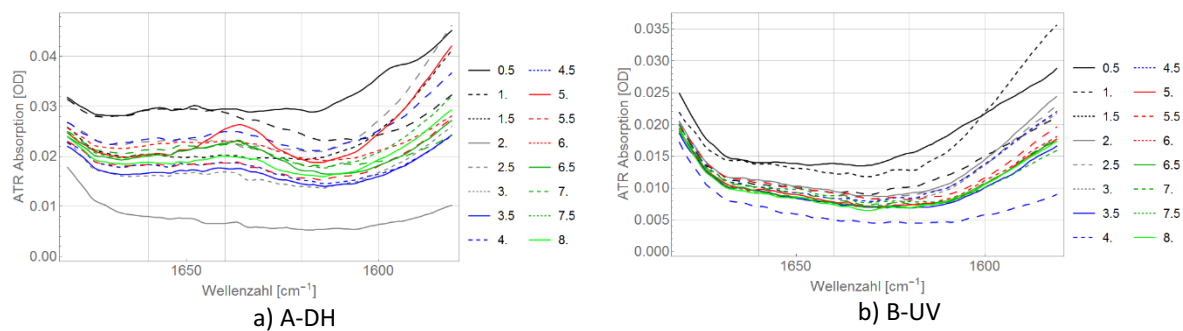


Abbildung 191: Ausschnitt aus den ATR Spektren der A-DH und B-UV Module im Bereich um 1600-1650 cm⁻¹.

A.4.4 Fit des ortsabhängigen Verlaufes der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks

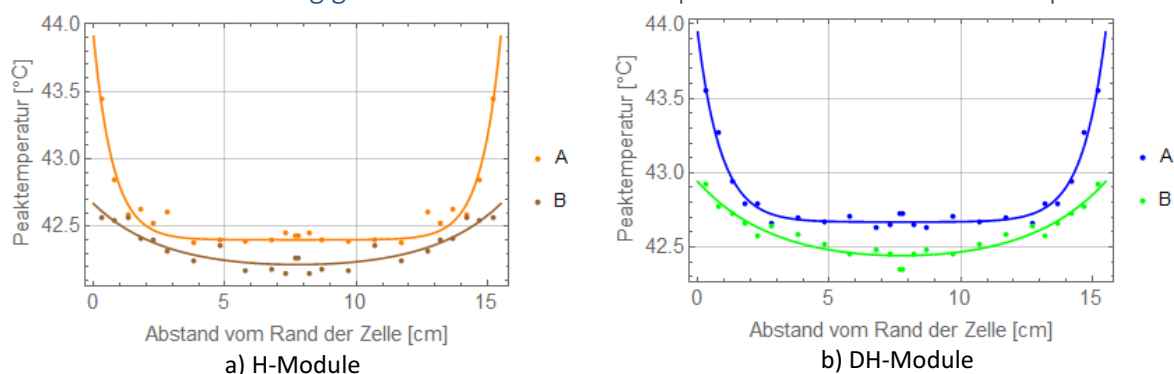


Abbildung 192: Nach Formel 7-7 gefittete Daten der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks, bestimmt aus dem Kühlvorgang der DSC-Messungen. Die Daten wurden analog zu den DMA-Daten symmetrisch um die Zellmitte dupliziert.

A.4.5 Tabelle der Fitparameter

Tabelle 20: Übersicht über alle Fitparameter basierend auf den Daten der Lumineszenzintensität, Verlustfaktor und Speichermodul. Die Werte mit Stern* wurden für den Fitprozess festgelegt.

	Lumineszenz			Tan δ @ 100°C			Speichermodul @ 100°C			Peaktemperatur (DSC-Kühlen)		
	a	b	β	a	b	β	a	b	β	a	b	β
A-H	5785	11010	0,57	0,468	0,14	0,89	0,163	0,059	1,28	42,40*	1,51	0,89
A-DH	6645	14950	0,82	0,486	0,1	1,24	0,165	0,027	0,81	42,67	1,28	1,12
B-H	2500*	2620	0,34	0,425*	0,06	0,3	0,15*	0,033	0,33	42,16*	0,51	0,37
B-DH	3000*	2320	0,3	0,42*	0,05	0,27	0,165	0,02	0,34	42,36	0,58	0,34

A.4.6 Liste detektierbarer Additive

Im Analyseprogramm waren die in Tabelle 21 aufgeführten Additive enthalten, sodass diese Additive bei der Stabilisatoranalyse der EVA-Folien prinzipiell hätten gefunden werden können. Es ist daher anzunehmen, dass alle aufgeführten Additive, mit Ausnahme von Tinuvin 770 und Chimassorb 81 auch nicht in den EVA-Folien enthalten waren.

Tabelle 21: Liste der Additive, die im Analyseprogramm enthalten waren [387].

ADK AO 40	Irganox 1081	Tinuvin 1577
Chimassorb 119	Irganox 1098	Tinuvin 234
Chimassorb 2020	Irganox 1330	Tinuvin 326
Chimassorb 81	Irganox 245	Tinuvin 327
Chimassorb 944	Irganox 3114	Tinuvin 328
Cyanos 1790	Irganox E201	Tinuvin 571
Cyasorb 3529	Irganox MD 1024	Tinuvin 622
Irgafos 168	Irganox PS 800	Tinuvin 770
Irgafos 38	Naugard 445	Uvasorb HA 88
Irganox 1010	Naugard XL-1	Uvinul 3040
Irganox 1035	Sumilizer GA 80	Uvinul 4050
Irganox 1076	Tinuvin 120	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweit installierte Gesamtkapazität von PV Anlagen in GW.	1
Abbildung 2: Die Lumineszenz zeigt bereits während der Induktionsphase eine deutliche Korrelation zur Alterungsdauer, vgl. auch [22].	3
Abbildung 3: Schichtweiser Aufbau eines Photovoltaikmoduls. 1. Frontglas, 2. Einbettungs-material, 3. Solarzellen, 4. Einbettungsmaterial, 5-7 Rückseitenfolie (üblicherweise 3-Schicht-Aufbau). Abbildung aus [25].	4
Abbildung 4: Elemente auf der Zelle: Busbars und Kontaktfinger	5
Abbildung 5: Qualitative Darstellung einer Produktzuverlässigkeitskurve.	6
Abbildung 6: Elektrische Kennwerte eines PV-Moduls in Abhängigkeit von der Testdauer einer DH-Alterung. Adaptiert von [75]. Legende: I_{sc} : Kurzschlussstrom, FF: Füllfaktor, P_{MPP} : Leistung am Punkt maximaler Leistung.	8
Abbildung 7: Fehlerszenarien von PV-Modulen, nach [40]. (A) Anfangsausfall, (B) Ausfall während des Gebrauchs und (C) Degradation. Für das Szenario C ist der Anteil der Fehlerart an der Degradation farbig markiert, die Prozentualen Werte beziehen sich auf den möglichen Leistungsverlust.	9
Abbildung 8: Unvernetzte Polymerketten (links), vernetzte Polymerketten, angedeutet durch schwarze Verbindungspunkte (rechts), aus [105].	11
Abbildung 9: Struktur des Ethylene-Vinyl-Acetate Copolymers.	11
Abbildung 10: Vereinfachtes Diagramm der Polymerdegradation, nach [118].	13
Abbildung 11: Degradationsmechanismen von EVA, nach [120].	13
Abbildung 12: Das Foto zeigt einen Ausschnitt von gealterten Modulen, die in Sede Boker (Israel) exponiert waren. Starke Vergilbung des Einbettungsmaterials über der Mitte der Zelle sowie ein klarer Randbereich sind zu sehen.	15
Abbildung 13: Gealtertes Minimodul mit TAP Rückseitenfolie und verschalteter Zelle.	18
Abbildung 14: Kleine Minimodule mit TPT Rückseitenfolie, unverschalteten Zellstücken und Leiterbändchen. Diese Proben wurden für Alterungsreihen in Voruntersuchungen verwendet. Die Proben c) und d) sind bereits deutlich vergilbt.	18
Abbildung 15: a) Lumineszenzspektren eines Minimoduls mit TPT-Rückseite zu verschiedenen Zeiten einer DH-Alterung. Im Inset ist die Lumineszenzintensität bei 480 nm über der Alterungsdauer gezeigt. b) Lumineszenz-spektren von Minimodulen mit TAP-Rückseite nach verschiedener Dauer einer UV-Alterung. Daten aus [155]. Die Intensitäts-Skalen a) und b) sind nicht quantitativ vergleichbar.	19
Abbildung 16: Schema der Verschaltung der Komponenten des Modulmessplatzes.	20
Abbildung 17: Foto des Labormessplatzes, der Probenwagen kann Module bis zu 2 m x 1 m bewegen. Die Bewegungsrichtungen sind durch Pfeile angedeutet, der Messkopf wurde eingerahmt.	21
Abbildung 18: Schema des optischen Aufbaus. Der Messkopf (rot eingerahmt in Abbildung 17) kann in der Höhe über der Probe justiert werden und wird bei der Messung lateral über die Probe bewegt. Das Spektrometer ist fest und durch eine optische Faser mit dem Messkopf verbunden.	22
Abbildung 19: Schema des Scanverfahrens.	22
Abbildung 20: Screenshot der Steuersoftware und Schema der Gruppierung der Funktionselemente. Farbig: Bedienelemente, Grau: Anzeigeelemente.	23
Abbildung 21: Beispiele für die gemessene Gesamtintensität der Lumineszenzspektren, gemittelt über der Mitte einer Zelle eines PV-Moduls, bei Variation der Anregungsleistung a) mit dem Avantes Spektrometer, b) mit dem Hamamatsu Spektrometer.	24
Abbildung 22: Gemessene Intensität einer LED im Emissionsmaximum in AD-Counts bei Variation der a) Integrationszeit und b) der LED-Intensität mittels Pulsweitenmodulation über dem Puls-Pause-Verhältnis.	24
Abbildung 23: Korrekturfunktion zur Abbildung gemessener Werte des Avantes Spektrometers auf eine lineare Skala.	25
Abbildung 24: Spektren, die mit verschiedenen Anregungsleistungen an derselben Stelle derselben Probe aufgenommen wurden. Die Spektren in a) wurden normiert auf das Maximum um 500 nm, im Inset sind die nicht normierten Spektren dargestellt. Auf jedes Pixel der Spektren in b) wurde die Korrekturfunktion angewendet.	25
Abbildung 25: Änderung der Lumineszenzintensität in einem Punkt auf einem gealterten Modul bei 450 nm in Abhängigkeit von der Dauer der Messung, bei verschiedenen Anregungsleistungen. Die durchgezogenen Kurven zeigen die relative Änderung der Intensität; diese wurden auf die Intensität zum Zeitpunkt 0 der jeweiligen Anregungsleistung normiert. Alle gestrichelten Kurven wurden auf die Intensität bei 7 mW Anregungsleistung zum Zeitpunkt 0 normiert und zeigen den Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von der Zeit. Es wurden benachbarte Punkte auf einem DH gealterten Minimodul gemessen, so dass jede Kurve an einem vorher unbelichteten Punkt aufgenommen wurde. Für diese Messung wurde das Hamamatsu Spektrometer verwendet.	26
Abbildung 26: Laseremission bei verschiedenen Ausgangsleistungen, die Intensität der Nebenemission im Bereich 390 - 420 nm ist im Inset vergrößert dargestellt und unabhängig von der durch Analogmodulation eingestellten Intensität der Hauptlinie bei 375 nm.	27
Abbildung 27: a) Transmission des Langpassfilters, der bei allen Messungen mit dem Avantes Spektrometer eingesetzt wurde. Die lokalen Extrema sind an der jeweiligen Stelle mit der zugehörigen Wellenlänge beschriftet. b) Transmission des Dichroiten.	27
Abbildung 28: Beispielhafte Transmissionskurven von Frontgläsern. Gezeigt sind eigene Messungen von Proben aus dieser Arbeit (Glas A und B). Zum Vergleich wurden Kurven eines Cer-armen und eines Cer-haltigen Frontglases nach Daten aus der Literatur eingefügt [161]. Die Wellenlänge 375 nm ist vertikal gestrichelt angedeutet.	28
Abbildung 29: Lumineszenz ungealterter und gealterter Frontgläser bei einer Anregungsleistung von 8 mW.	29
Abbildung 30: Absorption einer bei 85°C Wärme-gealterten EVA-Folie ohne zusätzliche Stabilisatoren, laminiert zwischen Quarzglas. Daten aus [163].	29
Abbildung 31: a) Absorption einer bei 85°C Wärme-gealterten EVA-Folie mit den Stabilisatoren Irgafos 168, Cyasorb 531 und Tinuvin 770, laminiert zwischen Quarzglas. Daten aus [163].	30
Abbildung 32: Reflexion nicht eingebetteter polykristalliner Solarzellen desselben Herstellers nach verschiedener Dauer einer DH-Alterung, an verschiedenen Bereichen auf der Zelle, gemessen in Luft.	30
Abbildung 33: Lumineszenz einer nicht eingebetteten polykristallinen Solarzelle, gemessen in Luft.	31
Abbildung 34: Schematische Anordnung der Komponenten des Feldmessgerätes und der Verbindungen. Gestrichelte Verbindungen sind fest.	32
Abbildung 35: Messkopf des mobilen Feldmessgerätes. Die Abdeckung der Optik wurde im Rendering transparent gewählt.	33
Abbildung 36: Foto der Komponenten des Feldmessgeräts. Der rollbare Messkopf steht auf dem PV-Modul. Im Koffer befindet sich die Steuerung, auf dem Laptop ist das Frontpanel der Steuersoftware zu sehen.	33

Abbildung 37: Farbskala für die 2D-Falschfarbendarstellung der Lumineszenzintensität.	34
Abbildung 38: Screenshot der LabVIEW Auswertesoftware mit eingeladenen Daten eines PV-Moduls. In der Gesamtübersicht sind 3 x 3 Zellen zu sehen.	35
Abbildung 39: Schema der Funktionselemente des Frontpanels der LV-Software.	35
Abbildung 40: Schema der Zellbezeichnungen auf Bildern, bzw. relativ zur Anschlussdose (unten).	37
Abbildung 41: a) Lumineszenzintensität über der Veränderung des Abstands zum Modul auf verschiedenen Zellen in einem kommerziellen Modul. b) Normierte Darstellung, gestrichelt ist der Mittelwert der Z-Positionen mit maximaler Intensität über allen vermessenen Zellen angedeutet. Die Zellen A12 und F2 liegen am Rand, die Zellen C8 und D7 in der Mitte des Moduls. Das Modul hängt in der Mitte leicht durch, wie an den geringeren Werten für die Lage des Signalmaximums in Z-Richtung zu sehen ist. Die Intensitätsänderung dadurch liegt bei diesem Modul bei weniger als 4 %.	39
Abbildung 42: Ausschnitt aus einem PVZ Modul: Gesamtintensität der Lumineszenz - die rote Linie markiert die Zeile auf der die Messung erfolgt.	40
Abbildung 43: a) Gesamtintensität der Lumineszenz in Abhängigkeit von der Position auf einer Zellreihe (Ortskoordinate ohne Skala). Die Anregungsleistung wurde von 0,7 mW bis 5,1 mW in 15 Schritten erhöht. Die Plots folgen in der Farbreihenfolge Schwarz, Rot, Blau mit zunehmender Anregungsleistung. Rot hinterlegt sind die Bereiche auf jeder Zelle über die die Gesamtintensität gemittelt wurde. b) Die gemittelte Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Die Fehlerbalken deuten die Standardabweichung der gemittelten Werte der jeweiligen Zellen an. Die rote Linie markiert den Bereich des linearen Fits. Die vertikale Linie markierte die berechnete äquivalente Anregungsleistung (EAL) bei einer Gesamtintensität von $2 \cdot 10^6$ A/D counts.	41
Abbildung 44: (v.l.n.r.) Foto, Elektrolumineszenzbild und Verteilung der Lumineszenzintensität eines Moduls vom Freibewitterungsstandort in Serpong (Indonesien), nach 3 Jahren.	42
Abbildung 45 Lumineszenzintensität längs der roten Linie in Abbildung 44. Die Breite und Position der Zellen ist blau hinterlegt.	42
Abbildung 46: Verteilungsmuster der Lumineszenzintensität für Ausschnitte von 3 x 3 Zellen der Module nach Freibewitterung an den vier PVZ Standorten, nach zwei, drei und sechs Jahren (C5).	43
Abbildung 47: Grundlegende Verteilungsmuster der Lumineszenzintensität bei beschleunigter Alterung. Falschfarbendiagramme sowie Gesamtintensitäten in willk. Einheiten über der Mitte der zweiten Zellzeile (Schwarz) und Zellspalte (Grau) (C5)	44
Abbildung 48: Vergleich der Intensitätsmuster der 4000 h DH gealterten Module aller untersuchten Hersteller. Falschfarbendiagramme mit 2 x 2 Zellen, sowie Gesamtintensitäten in willk. Einheiten über der Mitte der oberen Zellzeile (Schwarz) und linken Zellspalte (Grau).	45
Abbildung 49: Vergleich der Intensitätsmuster der 1500 h UV gealterten Module aller untersuchten Hersteller. Falschfarbendiagramme mit 2 x 2 Zellen, sowie Gesamtintensitäten in willk. Einheiten über der Mitte der oberen Zellzeile (Schwarz) und linken Zellspalte (Grau).	46
Abbildung 50: Vergleich der Intensitätsmuster der 3 Jahre in Israel exponierten Module aller untersuchten Hersteller. Falschfarbendiagramme mit 2 x 2 Zellen, sowie Gesamtintensitäten in willk. Einheiten über der Mitte der oberen Zellzeile (Schwarz) und linken Zellspalte (Grau).	47
Abbildung 51: a) Intensitätsverteilung des 1500 h UV-Moduls des Herstellers C7. B) Gesamtintensität (1,5mW) über der Zellreihe 4 (roter Pfeil in a).	48
Abbildung 52: Verteilung der relativen Lumineszenzintensität auf Modulskaala, jeweils auf der Mitte der Zellen ermittelt und auf ein einheitliches Seitenverhältnis skaliert. Die Intensität (Z-Achse) aller Diagramme beginnt bei 0.	49
Abbildung 53: Häufigkeitsverteilung der Lumineszenzintensität der verschiedenen Bewitterungsarten der Module in Abbildung 52. Die verschiedenen Module sind in den Histogrammen überlagert dargestellt. Die Intensität wurde auf den arithmetischen Mittelwert normiert.	49
Abbildung 54: Lumineszenzspektren nach beschleunigter Alterung der Module des Herstellers C5, auf der Mitte der Zelle aufgenommen.	51
Abbildung 55: Übersicht der Spektren nach beschleunigter Alterung der Module der Hersteller C2, C4, C6 und C7, aufgenommen über der Mitte der Zelle. Die Farbzurordnung entspricht der Abbildung 54, die Anregungsleistungen sind nicht im Detail aufgeführt.	52
Abbildung 56: Lumineszenzspektren nach 3 Jahren Freibewitterung der Module des Herstellers C5, auf der Mitte der Zelle aufgenommen.	53
Abbildung 57: Spektren der Module der Hersteller C2, C4, C6 und C7, nach 3 Jahren Freibewitterung, aufgenommen über der Mitte der Zelle. Die Farbzurordnung entspricht der Abbildung 54.	53
Abbildung 58: Lumineszenzspektren der thermisch gealterten Proben des Herstellers C5, vom Rand zu Mitte einer Zelle in regelmäßigen Abständen, jeweils gemittelt über einen Bereich von ca. 0,5 x 1 cm. Linke Spalte: Darstellung der Messdaten, rechte Spalte: Auf das Maximum normierte Spektren, mit Linearitätskorrektur entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.2.3.	54
Abbildung 59: Lumineszenzspektren der UV gealterten Proben des Hersteller C5 vom Rand zu Mitte einer Zelle in regelmäßigen Abständen, jeweils gemittelt über einen Bereich von ca. 0,5 x 1 cm. Linke Spalte: Darstellung der Messdaten, rechte Spalte: Auf das Maximum normierte Spektren, mit Linearitätskorrektur nach Abschnitt 3.2.3.	55
Abbildung 60: 2-dimensionale Verteilung des spektralen Schwerpunktes beschleunigt gealterter Module (C5).	56
Abbildung 61: Intensitätsprofile über eine Zeile in der Mitte einer Zelle der Module des Herstellers C5 bei verschiedenen Wellenlängen (Legenden in Nanometer).	57
Abbildung 62: Lumineszenzspektren der freibewitterten Module des Herstellers C5. Farbzurordnung wie in Abbildung 59. Jeweils dargestellt sind die Messdaten (obere Diagramme) und die normierten und intensitätslinearisierten Spektren (untere Diagramme). Die Spektren am Rand (schwarz) liegen bei allen Modulen im lumineszenzarmen Bereich.	58
Abbildung 63: Intensitätsprofile über einer Zelle bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer).	59
Abbildung 64: a) Verteilung der Gesamtintensität der Lumineszenz eines Ausschnittes des Referenzmoduls C5. b) auf der Mitte der jeweiligen Zelle in a) gemittelte Spektren und über dem auffälligen Fleck der Zelle B3 (roter Kreis in a). Aufgenommen mit 7,0 mW Anregungsleistung.	60
Abbildung 65: Ausschnitt des Referenzmoduls (C5). Gegenüberstellung auffälliger Spektralbereiche mit einem Foto und der EL-Aufnahme des gleichen Ausschnitts von 4x3 Zellen.	61
Abbildung 66: Äquivalente Anregungsleistungen (EAL) für eine Gesamtintensität von $2 \cdot 10^6$ A/D counts nach verschiedenen Alterungsverfahren. Dieser Wert ist invers zur Lumineszenzintensität.	63
Abbildung 67: Korrelation der äquivalenten Anregungsleistung (EAL) aller verschieden gealterten Module für die verschiedenen Hersteller untereinander, siehe Text. Die Zahlenwerte der Korrelationskoeffizienten und die Anzahl der Datenpunkte finden sich im Anhang.	64
Abbildung 68: Leistungsänderung der PVZ Module nach beschleunigter Alterung sowie Freibewitterung [169].	65
Abbildung 69: Korrelation des Leistungsverlusts mit der äquivalenten Anregungsleistung (EAL).	65

Abbildung 70: Darstellung der Intensität in Abhängigkeit von der Arrhenius-Temperatur-Dosis (bei einer apparenten Aktivierungsenergie von 23 kJ/mol). Es sind die Module aller Hersteller an allen Freibewitterungs-standorten dargestellt (K, In, Is, Z entspricht: Köln, Indonesien, Israel, Zugspitze, mit Jahreszahl). Die Größe des Symbols deutet zusätzlich die UV-Dosis des jeweiligen Moduls an. Im Inset ist der Korrelationskoeffizient des über alle Hersteller zusammengefassten Datensatzes über der apparenten Aktivierungsenergie dargestellt.	67
Abbildung 71: Darstellung der Intensität der Module aller Hersteller an allen Freibewitterungsstandorten (K, In, Is, Z entspricht: Köln, Indonesien, Israel, Zugspitze mit Jahreszahl). Die Größe des Symbols deutet zusätzlich die Durchschnittstemperatur des jeweiligen Standortes an.	68
Abbildung 72: Intensität in Abhängigkeit von der totalen UV-Dosis. Der Radius der Kreise deutet die Durchschnittstemperatur an. Beschleunigte Bewitterung (Abkürzungen in der Grafik: DH9/7: 2400 h DH 90/70, DH8/8: 4000 h DH 85/85, UV10: UV 1000 h, UV15: UV 1500 h, DH+UV) in Grau, Freibewitterung in Indonesien (Grün), Israel (Orange) und Köln (Braun) mit den jeweiligen Expositionsdauern in Jahren.	68
Abbildung 73: Korrelation der Breite des lumineszenzarmen Randbereiches aller freibewitterten Module für die verschiedenen Hersteller untereinander, siehe Text. Die Zahlenwerte der Korrelationskoeffizienten und die Anzahl der Datenpunkte finden sich im Anhang.	69
Abbildung 74: Breite der lumineszenzarmen Randbereiche der Freibewitterten Module der Hersteller C5 und C6.	70
Abbildung 75: Korrelation der Breite des lumineszenzarmen Bereiches zur a) ATD und b) UV-Dosis. Die Symbole K, In, Is, Z entsprechen den Standorten Köln, Indonesien, Israel, Zugspitze mit Jahreszahl. Die Größe des Symbols deutet zusätzlich die UV-Belastung (a) bzw. die Durchschnittstemperatur (b) des jeweiligen Standortes an.	70
Abbildung 76: Korrelation der Breite des lumineszenzarmen Bereiches zur Lumineszenzintensität. Die Symbole K, In, Is entsprechen den Standorten Köln, Indonesien, Israel, jeweils mit Jahreszahl. Die Größe des Symbols deutet zusätzlich die Durchschnittstemperatur des jeweiligen Standortes an.	71
Abbildung 77: Lumineszenzintensität, EL-Aufnahme und Überlagerung für eine Zelle eines Moduls aus Israel.	71
Abbildung 78: Gegenüberstellung von Lumineszenz und Elektrolumineszenz für zwei verschiedene Bruchmuster: a) häufige Längsrisse in den Zellen, b) dendritische Brüche der Zellen eines Moduls, das einen Transportschaden erlitten hat.	72
Abbildung 79: Gegenüberstellung von Lumineszenz und Elektrolumineszenz für zwei verschiedene Module, die Auffälligkeiten entlang der Busbars zeigen, die mit Elektrolumineszenz nicht beobachtet werden.	72
Abbildung 80: Schema des Moire-Effektes. [201, 202].	74
Abbildung 81: a) Beispielfoto einer Zelle b) Lumineszenz aus der Mitte von Zelle D5 in Abbildung 44, jeweils ein Ausschnitt von ca. 5,5 cm x 10,5 cm. c) Histogramme der Gesamtintensitäten der Lumineszenz aller Pixel in b). Grau: Alle Pixel, Blau: Verbleibende Pixel nach Ausschluss der oberen 25 % der Intensitätswerte (dies entspricht der Fläche in b) ohne die hellen Streifen).	74
Abbildung 82: Gemittelte Spektren über den Bereich in Abbildung 81. a) Messdaten. b) Normierte und Linearitätskorrigierte Spektren. A (schwarz): Alle Punkte, B (blau): ohne helle Streifen, C (orange) auf hellen Streifen.	75
Abbildung 83: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Probe P1, nach der DH-Voralterung am Laborfenster gelagert. a) EL-Bild mit Brüchen, b) 0 h c) 73 h, d) 798 h nach einbringen der Risse. Die Intensitätsskalen sind nicht gleich skaliert, eine Intensitätsabnahme ist für c) und d) gegenüber b) qualitativ korrekt abgebildet.	78
Abbildung 84: a) EL Bild der Probe M3 nach einbringen der Risse. Lumineszenz-Bild nach b) 49 h und c) 991 h UV-Exposition.	79
Abbildung 85: a) EL Bild der Probe M4 nach einbringen der Risse. Lumineszenz-Bild nach b) 330 h Alterung im Labor (dunkel) und nach c) 1000 h Exposition am Laborfenster.	79
Abbildung 86: Verlauf der Lumineszenzintensität längs der in Abbildung 83 a) und Abbildung 84 a) skizzierten Linien der Module a) P1 und b) M3. Die Intensität wurde auf den Mittelwert am a) rechten und b) linken Rand normiert.	80
Abbildung 87: Halbwertsbreite der Bereiche niedriger Intensität um den betrachteten Riss der Proben P1 und M3 in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. P1 wurde am Laborfenster, M3 im Kühlschrank unter UV-Belichtung gelagert.	80
Abbildung 88: Spektren der EVA-Folien, Die Farben markieren die Vernetzungsgrade, die durchgezogenen und gestichelten Linien entsprechen jeweils den Spektren der zwei verschiedenen Bereiche. Im Inset sind die auf die Emission um 450 nm normierten Spektren gezeigt.	84
Abbildung 89: a) Intensität der Lumineszenz bei 450 nm in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades mit einem linearen Fit. b) Darstellung des Vernetzungsgrades in Abhängigkeit der Lumineszenzintensität und des rechnerisch ermittelten Fehlers der Bestimmung eines Vernetzungsgrades aus einer Lumineszenzmessung.	85
Abbildung 90: a) Elektrolumineszenzbild des Testlaminats mit Nomenklatur zur Benennung der Zellen auf dem Modul, die Anschlussdose wäre auf der linken Seite. b) Position der Matten auf dem Laminat. [233].	85
Abbildung 91: Intensität der Lumineszenz integriert über den Bereich von 445 nm bis 570 nm. Die Farbskala wurde auf optimalen Kontrast skaliert. Die rot markierten Flächen entsprechen den Bereichen, über die Spektren gemittelt wurden.	86
Abbildung 92: Gesamtintensität der Lumineszenz integriert im Bereich von 445 nm bis 570 nm. Spalte 3 (schwarz) und Spalte 9 (rot). Die intensiven „spikes“ sind den Busbars sowie der Rückseitenfolie im Bereich zwischen den Zellen zuzuordnen.	87
Abbildung 93: Gemittelte Spektren der Zellen B3, C6 und B11. Im Bereich der Zelle B3 lagen zwei, im Bereich der Zelle C6 eine und im Bereich der Zelle B11 keine Matte.	87
Abbildung 94: Vergleich der Spektren einer Zelle mit Auffälligkeit (Effekt 1) und einer Zelle ohne, a) in einem Bereich mit Matte, Zelle E9 und Zelle E11, und b) einem Bereich ohne Matte, Zelle B11 und Zelle A11.	88
Abbildung 95: Differenz der Intensität der Lumineszenz bei 458 und 335 nm.	88
Abbildung 96: Lumineszenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen von 400 nm bis 680 nm, Messung mit einem Winkel von 18° zur senkrechten auf die Probe. Die Intensitätsskala wurde gleitend auf den Mittelwert bei der jeweiligen Wellenlänge angepasst.	89
Abbildung 98: Intensität bei 430 nm, mit Langpassfilter.	89
Abbildung 98: a) Spektren auf der Zelle A12 (keine Matte) und F12 (eine Matte). Gestrichelt dargestellt sind die Spektren nach 20s, Grau und heller Rot dargestellt sind die Zeit-Differenzspektren der ersten und letzten Messung der Zellen A12 und F12. b) Vergleich der Zeit-Differenzspektren aus a) mit dem Spektrum das durch die Differenz der Spektren gemittelt über der Zelle B9 (keine Matte) und E7 (eine Matte) gebildet wird.	90
Abbildung 99: Intensitätsverteilung der integrierten Differenzspektren.	90
Abbildung 100: a) Konzept der Multi-Faktor-Alterungs-Kammer b) Schema der verschiedenen Bereiche.	92
Abbildung 102: Laboraufbau der MFAK mit Versorgungssystem.	93
Abbildung 103: Spektrum der UV-Röhren in der MFAK.	93

Abbildung 103: a) Probenhalter und b) Schema des Querschnitts mit Probe und 2 Bereichen.....	94
Abbildung 104: Wärmebild einer Probe aus der MFAK, die Ausrichtung ist gegenüber dem Schema in Abbildung 100 b) um 180° gedreht. Eine leichte Temperaturinhomogenität über der Probenfläche ist wahrnehmbar, ein deutlicher thermischer Unterschied in Korrelation zur Lage der Bereiche mit und ohne UV-Exposition tritt nicht auf. Die deutliche Abkühlung im Bild oben links ist durch Anfassen bei der Entnahme verursacht.....	94
Abbildung 105: Lage der Bereiche verschiedener Klimabedingungen, die grünen Linien markieren die Lage der Zeilen, die in der folgenden Auswertung betrachtet werden, die gelben Quadrate Bereiche über die Spektren und Intensität gemittelt werden.....	95
Abbildung 106: Gesamtintensität der Lumineszenz der Proben P1 - P4 am Ende der Alterung.....	97
Abbildung 107: Darstellung der Spektren für verschiedene Bereiche ohne Feuchte.....	99
Abbildung 108: a) Spektrale Verteilung in Falschfarbendarstellung über einer Zeile der Probe P1 im UV-Bereich. Am linken Rand liegt der Luft exponierte Bereich, am rechten Rand der Bereich unter N ₂ -Exposition. b) normierte Darstellung. Am linken und rechten Rand treten zunehmend Sättigungseffekte des Spektrometers ein.....	99
Abbildung 109: Lumineszenzintensitätsprofile über der Zelle des Moduls P1 bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer), entlang der in Abbildung 105 markierten Zeilen. In den Bildunterschriften sind die Bedingungen genannt (linker Rand-rechter Rand, mit/ohne UV, mit/ohne H ₂ O). Obere Diagramme: Linearisierte Intensität, untere Diagramme: Auf den Mittelwert zwischen den Busbars normierte Intensität.....	100
Abbildung 110: Benennung und Lage der spektral verschiedenen Bereiche.....	101
Abbildung 111: Quotient der Intensität 450 nm und 500 nm (I_{450nm}/I_{500nm}) der Proben P1-P4 für den ersten Messpunkt nach Beginn der Alterung.....	101
Abbildung 112: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm (I_{440nm}/I_{500nm}) der Proben P1-P4, jeweils am Ende der Alterung in der MFAK... ..	102
Abbildung 113: Obere Diagramme: Gesamtintensität der Randbereiche der Probe P1 unter N ₂ und Lufteinfluss, untere Diagramme: Quotient der Intensität bei 440 nm und 500 nm (I_{440nm}/I_{500nm}). In den unteren Grafiken ist zur besseren Übersicht der Quotient nur für Alterungsdauern ab 176 h dargestellt.....	103
Abbildung 114: Lumineszenzintensität der verschiedenen Bereiche im Verlauf der Alterung. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Intensität über die Pixel des Bereiches über den gemittelt wurde.....	105
Abbildung 115: Relative Beschleunigung der Degradation von PV-Modulen durch den Feuchteinfluss unter DH-Alterung bei 90°C, in Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Daten aus [75].	107
Abbildung 116: Tiefenprofil der Feuchte von EVA in Glas/EVA/Glas Laminaten infolge von DH-Alterung. Nachdruck von [238], ©2009 IEEE.....	107
Abbildung 117: Lichtmikroskopbilder von Schlifffen der EVA/Zelle/EVA/Rückseitenfolie-Laminate. Die Rückseitenfolie (BS) ist in den Abbildungen unten.....	112
Abbildung 118: Entnahme der EVA Proben aus den Minimodulen.....	113
Abbildung 119: Schema des Messprinzips der gedämpften Totalreflektion, nach [255].	114
Abbildung 120: Schema des Prinzips a) einer Einzelofen-DSC (DTA), sowie b) einer Doppelofen-DSC, nach [259].	115
Abbildung 121: Schema des Messverfahrens zur dynamisch-mechanischen Analyse, nach [253, 261, 262].	117
Abbildung 122: Foto der DMA-Apparatur und der zur Einspannung der Proben verwendeten Klemme.....	117
Abbildung 123: Schema der Entnahme der EVA-Proben. Die Bereiche 1-3 und A-D wurden zur Stabilisatoranalyse verwendet. In den mit RM bezeichneten Bereichen erfolgte die Entnahme der Proben für die übrigen Charakterisierungsverfahren.....	118
Abbildung 124: Beispielhafte Darstellung konkurrierender oxidativer Prozesse (thermisch und UV), skizziert in einem Schnitt eines PV-Moduls. Hervorzuheben ist der Effekt stark diffusionslimitierter Oxidation im Einbettungsmaterial zwischen Zelle und Frontglas. Nachdruck von [269] mit Genehmigung von Elsevier.....	119
Abbildung 125: Lumineszenzintensitätsverteilung der untersuchten Minimodule. Die Skalen sind in vergleichbaren Einheiten skaliert. Die roten Linien in a) und c) deuten die Lage der Entnahmepositionen der EVA-Folienstücke sowie die Achse der Intensitätsverläufe in Abbildung 126 und Abbildung 127 an.....	120
Abbildung 126: Intensität der Lumineszenz (Integriert von 428-800 nm) der thermisch gealterten A- und B-Proben in gleich skalierten Einheiten. Die Anregungsleistung betrug 2,6 mW.....	121
Abbildung 127: Intensität der Lumineszenz (Integriert von 428-800 nm) der thermisch und UV gealterten gealterten B-Module. Die Anregungsleistung betrug 2,6 mW. Eine Ausnahme ist das B-UV Modul mit 1,0 mW, die Intensität wurde auf die Anregungsleistung von 2,6 mW umgerechnet.....	121
Abbildung 128: Lumineszenzspektren der A- und B-Module, gemittelt über Bereiche von ca. 0,5 x 1 cm ² , in Abständen von ca. 1 cm vom Zellrand (1) zur Zellmitte (8) in unnormierter und normierter Darstellung.....	122
Abbildung 130: Beispielhafter Kurvenverlauf eines TGA-Thermogramms für die untersuchten EVA-Proben.....	123
Abbildung 130: Übersicht über die Onsettemperaturen der Deacetylierung (links) und der Zersetzung (rechts).	124
Abbildung 131: Übersicht über die Masse am Onset der Deacetylierung und der Zersetzung.....	124
Abbildung 132: Beispielhaftes ATR Spektrum einer Probe mit Beschriftung der Wellenzahlen der Hauptlinien.....	126
Abbildung 133: a) ATR-Spektren der Probe 0,5 cm vom Rand der Zelle des A-DH Moduls, jeweils alle 5 Minuten gemessen (in der Reihenfolge Schwarz-Grün-Rot). Im Insert: ATR-Absorption im Bereich 3400-3450 cm ⁻¹ über der Zeit. b) Differenz der ATR-Spektren der ersten Messung und der Messung nach 30 Minuten (Orange). Zum Vergleich eine skalierte Absorptionskurve von Wasser.....	126
Abbildung 135: ATR-Absorption der Probe A-H zu drei Zeitpunkten nach der Entnahme, alle Spektren sind deckungsgleich.....	127
Abbildung 135: ATR Spektren der Proben A-DH Moduls an verschiedenen Stellen, in der Legende: Abstand zum Rand der Probe in cm.	127
Abbildung 136: Steigung einer linearen Funktion, die an die ortsabhängigen Werte der ATR-Absorption angefügt wurde. Bei der A-H Probe wurde der 1. Messpunkt am Rand aus der Berechnung herausgenommen. Die Steigungswerte des B-DH Moduls sind um den Faktor 5 größer und wurden zur Darstellung skaliert.....	128
Abbildung 137: Ortsabhängige Darstellung der ATR-Absorption in verschiedenen Spektralbereichen.....	129
Abbildung 138: Peakverhältnis der ATR Absorption der EVA-Hauptlinien bei 1236 cm ⁻¹ und 1466 cm ⁻¹	130
Abbildung 139: Ortsabhängigkeit des Quotienten der Integralen Absorption von 2200-3800cm ⁻¹ und 2770-3050cm ⁻¹ . Für die gealterten Proben ist die Differenz zum Wert der Referenzprobe dargestellt. Von den absoluten Werten der Referenzprobe wurde der Mittelwert subtrahiert. Um den Trend aller Kurven auf einer Skala darzustellen liegen einige Messpunkte des B-DH Moduls außerhalb des Darstellungsbereichs. Dies hat keine Auswirkung auf die Interpretation.....	130

Abbildung 140: Beispielhafte Darstellung der typischen DSC-Kurven der untersuchten EVA-Proben, von oben nach unten: Erstes Aufheizen, Kühlen, zweites Aufheizen. Beispielhaft sind jeweils lineare Basislinien (zur Berechnung der Schmelzenthalpie) sowie die Peaktemperatur angedeutet.....	132
Abbildung 141: Basislinienkorrigierter Wärmefluss des Schmelzpeaks der 1. Heizphase, in Abhängigkeit von der Temperatur. Legenden: Abstand vom Rand der Zelle in cm.	133
Abbildung 142: Parameter des Schmelzpeaks der 1. Heizphase.....	134
Abbildung 143: Vergleich der Peaktemperatur mit der Onsettemperatur der Kristallisation.	134
Abbildung 144: Parameter des Rekristallisationspeaks der 1. Kühlphase.	135
Abbildung 145: Basislinienkorrigierter Wärmefluss in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich des Schmelzpeaks der 2. Heizphase. Legenden: Abstand vom Rand der Zelle in cm.....	135
Abbildung 146: Parameter des Schmelzpeaks der 2. Heizphase.....	136
Abbildung 147: Onset der Oxidation, bestimmt aus der Aufheizphase unter synthetischer Luft.	136
Abbildung 148: Vergleich der Ortsabhängigkeit der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks und der Lumineszenzintensität der DH gealterten Module. Die Parameter wurden jeweils auf den Mittelwert 0 und die Standardabweichung 1 normiert. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten wurden nur zur besseren Sichtbarkeit eingefügt.	137
Abbildung 149: Verlauf des Speichermoduls in Abhängigkeit von der Temperatur für a) die A-ref und b) die B-ref Proben. Legenden: Abstand vom Rand der Zelle in cm.	139
Abbildung 150: DMA-Temperaturkurven der EVA Proben des A-DH Moduls, entnommen vom Rand zur Mitte. Legende: Abstand vom Rand der Zelle in cm.	140
Abbildung 151: Lumineszenzintensität mit Fit nach Formel 7-7 der a) H gealterten Module und b) DH gealterten Module. Untere Diagramme: Residuen.	141
Abbildung 152: δ_{100} mit Fit nach Formel 7-7 der a) H gealterten Module und b) DH gealterten Module. Untere Diagramme: Residuen.	142
Abbildung 153: G_{100} mit Fit nach Formel 7-7 der a) H gealterten Module und b) DH gealterten Module. Untere Diagramme: Residuen.	142
Abbildung 154: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls und des Verlustfaktors des B-UV Moduls. Insert in a) Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls von Proben mit 2 mm Durchmesser.	143
Abbildung 155: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls und des Verlustfaktors des B-UV Moduls im Vergleich zum B-H Modul anhand je einer Probe vom Rand der Zelle und eine Probe aus der Mitte.	144
Abbildung 156: Mittelwert des Speichermoduls aller Proben des jeweiligen Moduls bei 40°C.....	144
Abbildung 157: Werte von G_{100} und δ_{100} aller Module und Proben.....	144
Abbildung 158: Additivkonzentration im EVA in Abhängigkeit von der Position des untersuchten Bereichs. Die horizontalen Linien illustrieren die Werte der Referenzproben. Die vertikalen Fehlerbalken zeigen nur den statistischen Fehler der Doppelbestimmung und nicht den Gesamtfehler des Messverfahrens.	145
Abbildung 159: Differenz der Tinuvin 770 Konzentration der DH gealterten Proben zur Referenz zusammen mit der Lumineszenzintensität.	147
Abbildung 160: Schematische Darstellung der Oxidationsprofile einer dicken Probe bei einer Reaktionskinetik erster Ordnung für zwei verschiedene Werte β ($\beta_1 < \beta_2$), sowie ein Oxidationsprofil mit willkürlich gewählten Parametern, das im Randbereich eine Reaktionskinetik nullter Ordnung aufweist.	151
Abbildung 161: Verteilung der relativen Lumineszenzintensität auf Modulskala, jeweils auf der Mitte der Zellen ermittelt und auf ein einheitliches Seitenverhältnis skaliert. Die Intensität (Z-Achse) aller Diagramme beginnt bei 0.	i
Abbildung 162: Lumineszenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen von 400 nm bis 680 nm, bei Messung senkrecht zur Probe. Die Intensitätsskala wurde gleitend auf den Intensitätsmittelwert bei der jeweiligen Wellenlänge angepasst.	iii
Abbildung 163: Lumineszenzintensität bei verschiedenen Wellenlängen von 410 nm bis 680 nm, bei senkrechter Messung mit dem 400 nm Longpassfilter. Die Intensitätsskala wurde gleitend auf den Intensitätsmittelwert bei der jeweiligen Wellenlänge angepasst.	iii
Abbildung 164: Gesamtintensität des Moduls P1 zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.....	iv
Abbildung 165: Gesamtintensität des Moduls P2 zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.....	v
Abbildung 166: Gesamtintensität des Moduls P3 (8,2 mW) zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.	vi
Abbildung 167: Gesamtintensität des Moduls P3 (3,7 mW) zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.	vii
Abbildung 168: Gesamtintensität des Moduls P4 zu verschiedenen Zeiten der Alterung in der MFAK.....	vii
Abbildung 169: Linearitätskorrigierte Spektren der Bereiche mit Feuchte des Moduls P1, sowie für Probe P3 zusätzlich der O ₂ -Bereich.....	viii
Abbildung 170: Modul P1 mit dem Hamamatsu Spektrometer gemessen, Entlang der Zeile Luft-N ₂ , mit UV.....	viii
Abbildung 171: Modul P3, Entlang der Zeile Luft-N ₂ , mit UV.	viii
Abbildung 172: Intensitätsprofile bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer) für die verschiedenen Bereiche der Probe P2. Obere Diagramme: Absolute Intensität untere Diagramme: Auf den Mittelwert zwischen den Busbars normierte Intensität.	ix
Abbildung 173: Intensitätsprofile bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer) für die verschiedenen Bereiche der Probe P3. Obere Diagramme: Absolute Intensität untere Diagramme: Auf den Mittelwert zwischen den Busbars normierte Intensität.	x
Abbildung 174: Intensitätsprofile bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer) für die verschiedenen Bereiche der Probe P1, gemessen mit dem Hamamatsu-Spektrometer im April 2014. Obere Diagramme: Absolute Intensität untere Diagramme: Auf den Mittelwert zwischen den Busbars normierte Intensität.	xi
Abbildung 175: Profile der Gesamtintensität der Probe P1 am Rand der Zelle in verschiedenen Bereichen.....	xii
Abbildung 176: Profile der Gesamtintensität der Probe P3, am Rand der Zelle in verschiedenen Bereichen. Werte über ca. 400 willk. Einh. sind aufgrund von Sättigungseffekten des Spektrometers verzerrt.....	xiv
Abbildung 177: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm (I_{440nm}/I_{500nm}) für die Probe P1 zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.	xiv
Abbildung 178: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm (I_{440nm}/I_{500nm}) für die Probe P2 zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.	xv
Abbildung 179: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm (I_{440nm}/I_{500nm}) für die Probe P3 (3,7 mW Anregungsleistung) zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.	xvi
Abbildung 180: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm (I_{440nm}/I_{500nm}) für die Probe P3 (1,5 mW Anregungsleistung) zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.	xvi

Abbildung 181: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm (I_{440nm}/I_{500nm}) für die Probe P4 zu verschiedenen Zeiten während der Alterung in der MFAK.	xvii
Abbildung 182: Quotient der Intensität 440 nm und 500 nm (I_{440nm}/I_{500nm}) für die Probe P1 nach 1650 h Alterung in der MFAK, gemessen mit dem Hamamatsu Spektrometer.	xvii
Abbildung 183: Auf das Maximum im Bereich 450-600 nm normierte Lumineszenzspektren der ungealterten Module.	xviii
Abbildung 184: Lumineszenzspektren am Rand der Zelle des B-DH Moduls und des B-UV Moduls vor und nach der UV-Alterung (im lumineszenzarmen Randbereich des B-UV Moduls).	xviii
Abbildung 185: Intensitätsprofile entlang einer Zeile über der Zelle bei verschiedenen Wellenlängen (Legende in Nanometer).	xviii
Abbildung 186: Korrelation der Parameter aus den DSC Messungen der A-Proben und der Lumineszenzintensität, die Grafiken sind Farbig auf einer Skala von Rot zu Grün mit dem Korrelationskoeffizienten hinterlegt. Die Daten der Referenzproben weisen keine signifikante Ortsabhängigkeit auf.	xix
Abbildung 187: Ortsabhängige Darstellung der Parameter aus den DSC Messungen und der Lumineszenz der A-Proben, auf einen Mittelwert von 0 und Standardabweichung 1 normiert. Blau: DSC-Parameter, Gelb: Lumineszenzintensität.	xx
Abbildung 188: Korrelation der Parameter aus den DSC Messungen der B-Proben und der Lumineszenzintensität, die Grafiken sind Farbig auf einer Skala von Rot zu Grün mit dem Korrelationskoeffizienten hinterlegt. Die Daten der Referenzproben weisen keine signifikante Ortsabhängigkeit auf.	xxi
Abbildung 189: Ortsabhängige Darstellung der Parameter aus den DSC Messungen und der Lumineszenz der B-Proben, auf einen Mittelwert von 0 und Standardabweichung 1 normiert. Blau: DSC-Parameter, Gelb: Lumineszenzintensität. Das Vorzeichen der Lumineszenz der B-UV-Probe wurde umgekehrt.	xxii
Abbildung 190: Übersicht der ATR Spektren aller A und B Module.	xxiii
Abbildung 191: Ausschnitt aus den ATR Spektren der A-DH und B-UV Module im Bereich um $1600-1650\text{ cm}^{-1}$	xxiii
Abbildung 192: Nach Formel 7-7 gefittete Daten der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks, bestimmt aus dem Kühlvorgang der DSC-Messungen. Die Daten wurden analog zu den DMA-Daten symmetrisch um die Zellmitte dupliziert.	xxiv

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auswahl beschleunigter Alterungsverfahren und der jeweils typischen Fehlerarten, Auszug aus [47].	7
Tabelle 2: Anforderungen an das Einbettungsmaterial, aus [35].	11
Tabelle 3 Übersicht wesentlicher Einflüsse auf das Degradationsverhalten.	12
Tabelle 4: Komponenten der Module, die im Rahmen des PVZ Projektes untersucht wurden [168]. Sofern bekannt ist, dass gleiche Materialien eingesetzt wurden, haben diese gleiche Nummern, ein * bedeutet, dass der genaue Typ nicht genannt ist, und dass das Material prinzipiell mit einem anderen Material identisch sein kann.	38
Tabelle 5: Übersicht der beschleunigten Alterungsverfahren. [169]	38
Tabelle 6: Klimadaten der Freibewitterungsstandorte. [170]	38
Tabelle 7: Übersicht über die äquivalente Anregungsleistung (EAL) aller untersuchten Module. Die Module des Herstellers C1 weisen eine hohe Lumineszenz auf, für diese Module konnte die EAL nicht bestimmt werden.	62
Tabelle 8: Übersicht über den Anteil der Zellen mit lumineszenzarmen Bereichen entlang der Busbars. Angaben in Prozent, bezogen auf die Gesamtzahl der Zellen des Moduls. Die Zellen der Tabelle sind entsprechend der relativen Häufigkeit farbig hinterlegt.	73
Tabelle 9: Übersicht über Alterung der Proben sowie Auswirkung der Risse auf die Lumineszenz.	77
Tabelle 10: Übersicht über die Klimabedingungen in der Multi-Faktor-Alterungs-Kammer.	95
Tabelle 11: Zusammenfassung der qualitativen Auswirkungen von Luft, Stickstoff und UV auf die Breite des Randbereichs der Gesamtintensität sowie die relative Veränderung der Spektren vom Randbereich zur Mitte.	104
Tabelle 12: Probenübersicht der Minimodule	112
Tabelle 13: Temperaturprofile der DSC Messungen, Heiz-/Kühlrate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	116
Tabelle 14: Übersicht über den Fitparameter β , bestimmt aus den Daten der Lumineszenzintensität, dem Verlustfaktor, dem Speichermodul sowie der Peaktemperatur des Rekristallisationspeaks.	142
Tabelle 15: Übersicht über wesentliche Fragestellungen und die jeweils relevantesten Parameter der Lumineszenz, die Informationen zur Beantwortung enthalten.	159
Tabelle 16: Korrelationskoeffizienten zu Abbildung 67.	ii
Tabelle 17: Anzahl der Datenpunkte aus denen eine Korrelation der EAL berechnet wurde.	ii
Tabelle 18: Korrelationskoeffizienten zu Abbildung 73.	ii
Tabelle 19: Anzahl der Datenpunkte aus denen eine Korrelation der Breite der Randbereiche berechnet wurde.	ii
Tabelle 20: Übersicht über alle Fitparameter basierend auf den Daten der Lumineszenzintensität, Verlustfaktor und Speichermodul. Die Werte mit Stern* wurden für den Fitprozess festgelegt.	xxiv
Tabelle 21: Liste der Additive, die im Analyseprogramm enthalten waren [386].	xxiv

Publikationen des Autors

In referierten Zeitschriften

Schlothauer JC, Grabmayer K, Wallner GM, Röder B: Correlation of spatially resolved photoluminescence and viscoelastic mechanical properties of encapsulating EVA in differently aged PV modules, *Progress in Photovoltaics* 2016, 24(6): 855-870.

Schlothauer JC, Hackbarth S, Röder B: Current prospects of detectors for high performance time-resolved singlet oxygen luminescence detection, *Photon Lasers Med* 2015; 4(4): 303-306.

Grabmayer K, Wallner GM, Beissmann S, Schlothauer JC, et al.: Characterization of the aging behavior of polyethylene by photoluminescence spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 107: 28–36.

Schlothauer JC, Ralaiaisoa RM, Morlier A, Köntges M, Röder B: Determination of the cross-linking degree of commercial ethylene-vinyl-acetate polymer by luminescence spectroscopy. *J Polym Res* 2014; 21.

Schlothauer JC, Falckenhayn J, Perna T, Hackbarth S, Röder B: Luminescence investigation of photosensitizer distribution in skin: correlation of singlet oxygen kinetics with the microarchitecture of the epidermis. *Journal of biomedical optics* 2013; 18: 115001.

Hackbarth S, Schlothauer JC, Preuss A, Röder B: Highly sensitive time resolved singlet oxygen luminescence detection using LEDs as the excitation source. *Laser Phys. Lett.* 2013; 10: 125702.

Schlothauer JC, Jungwirth S, Köhl M, Röder B: Degradation of the encapsulant polymer in outdoor weathered photovoltaic modules: Spatially resolved inspection of EVA ageing by fluorescence and correlation to electroluminescence. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012; 102: 75–85.

Schlothauer JC, Hackbarth S, Jäger L, et al.: Time-resolved singlet oxygen luminescence detection under photodynamic therapy relevant conditions: comparison of ex vivo application of two photosensitizer formulations. *J. Biomed. Opt* 2012; 17: 115005.

Hackbarth S, Schlothauer JC, Preuß A, Ludwig C, Röder B: Time resolved sub-cellular singlet oxygen detection – ensemble measurements versus single cell experiments. *Laser Phys. Lett.* 2012; 9: 474–80.

Röder B, Schlothauer J, Hackbarth S: New aspects in singlet oxygen luminescence detection in biological relevant systems. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 2011, 8(2):153-153

Schlothauer JC, Jungwirth S, Röder B, Köhl M: Fluorescence imaging a powerful tool for the investigation of polymer degradation in PV-Modules. *Photovoltaics International* 2010: 149–54.

Hackbarth S, Schlothauer JC, Preuss A, Röder B: New insights to primary photodynamic effects--Singlet oxygen kinetics in living cells. *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology* 2010; 98: 173–79.

Schlothauer JC, Hackbarth S, Röder B: A new benchmark for time-resolved detection of singlet oxygen luminescence - revealing the evolution of lifetime in living cells with low dose illumination. *Laser Phys. Lett.* 2009; 6: 216–21.

Buchkapitel

Schlothauer JC, Röder B: Luminescence spectroscopy as powerful tool for non-destructive inspection of PV-Modules. In: Köhl M (ed.): *Durability Testing of PV-Modules*, 2016, in Vorbereitung.

Pfitzner M, Schlothauer JC, Li B, Röder B: Singlet oxygen luminescence imaging – a prospective tool in bioscience? In: Hamblin MR, Yingying H (ed.): *Imaging in Photodynamic Therapy (Series in Cellular and Clinical Imaging, Taylor & Francis Group, LLC)*, 2016, eingereicht.

Schlothauer JC, Pfitzner M, Röder B: Spatially resolved singlet oxygen detection and imaging. In: Nonell S, Flors C (ed.): *Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences*, RSC Publishing, 2016.

Eingeladene Vorträge (als Vortragender)

Schlothauer JC, Röder B: Luminescence as a tool for the spatially resolved evaluation of EVA crosslinking in PV-Modules- eliminating sample specific artifacts. 5th SOPHIA Workshop PV-Module Reliability, Loughborough (Vereinigtes Königreich), 2015.

Schlothauer JC, Hackbarth S, Röder B: Current prospects of detectors for high performance singlet oxygen luminescence detection. In: Sino-German Symposium on Singlet molecular Oxygen and Photodynamic Effects, Fuzhou (China), 2015.

Schlothauer JC, Röder B: Untersuchung der Polymerlumineszenz von freibewitterten, industriellen PV-Modulen, PVZ Abschlussworkshop, Dresden (Deutschland), 2013.

Schlothauer JC: Lumineszenz als Methode zur Charakterisierung des Einbettungspolymer in PV-Modulen, Kolloquium des *Institute of Polymeric Materials and Testing* der Johannes Kepler Universität, Linz (Österreich), 2013.

Schlothauer JC, Röder B: Stand der Arbeiten zur Entwicklung des Feldmessgerätes, PVZ Workshop, Grainau (Deutschland), 2013.

Schlothauer JC, Röder B: Stand der Arbeiten zur Entwicklung des Feldmessgerätes, PVZ Workshop, Palmas de Gran Canaria (Spanien), 2013.

Schlothauer JC, Röder B, Köhl M: Fluoreszenzuntersuchungen des Einbettungspolymer in PV-Modulen zur Beurteilung von Alterungserscheinungen und Schadensbildern. TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH: 9. Workshop "Photovoltaik-Modultechnik", Köln (Deutschland), 2012.

Schlothauer JC, Röder B: Stand der Arbeiten zur Entwicklung des Feldmessgerätes, PVZ Workshop, Bonn (Deutschland), 2011.

Schlothauer JC, Jungwirth S, Röder B, Köhl M: Non-destructive failure analysis (Polymer and cell analytics). PV-Module Reliability Workshop, Berlin (Deutschland), 2011.

Schlothauer JC, Jungwirth S, Röder B: Untersuchung der Polymerlumineszenz von freibewitterten, industriellen PV-Modulen, PVZ Workshop, Köln (Deutschland), 2011.

Schlothauer JC, Jungwirth S, Röder B: Untersuchung der Polymerlumineszenz von freibewitterten, industriellen PV-Modulen, PVZ Workshop, Sede Boker (Israel), 2011.

Schlothauer JC, Jungwirth S, Röder B: Untersuchung der Polymerlumineszenz von freibewitterten, industriellen PV-Modulen, PVZ Doktorandenseminar, Freiberg (Deutschland), 2010.

Schlothauer JC, Jungwirth S, Pradel M, Röder B: Untersuchung der Polymerlumineszenz von freibewitterten, industriellen PV-Modulen, PVZ Workshop, Grainau (Deutschland), 2010.

Schlothauer JC: Time-resolved singlet oxygen luminescence detection in vivo, Kolloquium der AG *Química Orgânica* der Universität von Aveiro (Portugal), 2010.

Konferenzbeiträge

Röder B, Schlothauer JC, Köhl M: Luminescence spectroscopy as powerful tool for non-destructive inspection of PV-Module encapsulants. Photovoltaic Technical Conference: Workshop RS2: Reliability of Solar materials & Systems, Aix-en-Provence (Frankreich), 2015.

Röder B, Schlothauer JC, Köhl M: Luminescence spectroscopy as powerful tool for non-destructive inspection of PV-Module encapsulants. In: 5th SOPHIA Workshop PV-Module Reliability, Loughborough (Vereinigtes Königreich), 2015.

Hackbarth S, Schlothauer JC, Preuss A, Röder B: Time-resolved singlet oxygen luminescence detection under PDT-relevant light doses. In: Sino-German Symposium on Singlet molecular Oxygen and Photodynamic Effects, Fuzhou (China), 2015.

Röder B, Schlothauer JC, Pfitzner M: Two-dimensional time-resolved detection of singlet oxygen luminescence. In: Sino-German Symposium on Singlet molecular Oxygen and Photodynamic Effects, Fuzhou (China), 2015.

Schlothauer JC, Appelfeller J, Hackbarth S, Röder B: 2D-scanning of singlet oxygen luminescence in skin using fiber optics. SPIE Photonics West, San Francisco, CA (USA), 2013.

Hackbarth S, Preuss A, Perna T, Schlothauer JC, Röder B: LEDs as excitation source for time resolved singlet oxygen luminescence detection in cell suspensions. SPIE Photonics West, San Francisco, CA (USA), 2013; p. 85680W.

Köhl M, Hoffmann S, Röder B, Schlothauer JC: Linking accelerated ageing tests and outdoor testing of PV-modules by non-destructive luminescence spectroscopy of the polymeric encapsulant. 2nd Atlas/NIST Workshop on Photovoltaic Materials Durability, Gaithersburg, MD (USA), 2013.

Röder B, Schlothauer JC, Jungwirth S, Köhl M: The Investigation of Polymer Degradation by Luminescence Detection Caused by Different Ageing Factors. 5th European Weathering Symposium: Natural and artificial ageing of polymers. Lissabon (Portugal) 2011; p. 337–346.

Röder B, Schlothauer JC, Köhl M: Fluorescence imaging for analysis of the degradation of PV-modules. In: 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Seattle, WA (USA), 2011; p. 3606–3608.

Röder B, Schlothauer JC, Jungwirth S, Köhl M: Combined luminescence and electroluminescence as powerful tool for the inspection of polymer degradation in photovoltaic modules, PVSEC, Valencia (Spanien), 2010

Schlothauer JC, Röder B, Hackbarth S, Lademann J: In vivo detection of time-resolved singlet oxygen luminescence under PDT relevant conditions. SPIE Photonics West, San Francisco, CA (USA), 2010; p. 75510–75516.

Hackbarth S, Schlothauer JC, Preuß A, Röder B, Kessel DH: Singlet oxygen kinetics inside living cells: observation of endogenous quencher consumption and consequences for the spatial resolution in time-resolved measurements. 12th World Congress of the International Photodynamic Association: SPIE, Seattle, WA (USA), 2009; p. 738045-738045-7.

Patente

Schlothauer JC, Jäger L, Bornhütter T, Röder B, Probenhalter für eine Prüfvorrichtung und Verfahren zur Prüfung von Umwelteinflüssen auf eine Probe (beantragt: DE201210221673) 2012.

Hackbarth S, Schlothauer JC: Measuring device for measuring singlet oxygen luminescence (beantragt: WO2012140142) 2011.

Weitere Vorträge

Schlothauer JC: Das Patent als Verwertungsmodell in der Wissenschaft. IP-Day der Humboldt Innovation, Berlin 2013.

Schlothauer JC: Das Patent als Verwertungsmodell in der Wissenschaft. IP-Day der Humboldt Innovation, Berlin 2012.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 17/2012 am 27.06.2012 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den